

Organische Chemie
in Einzeldarstellungen

Herausgegeben von
Hellmut Bredereck und Eugen Müller

1

Neuere Anschauungen
der
Organischen Chemie

Von

Dr. Eugen Müller

Dozent am Chemischen Laboratorium
der Friedrich Schiller-Universität Jena

Mit 40 Abbildungen



Berlin
Verlag von Julius Springer
1940

ISBN-13: 978-3-642-98390-0 e-ISBN-13: 978-3-642-99202-5
DOI: 10.1007/978-3-642-99202-5

**Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung
in fremde Sprachen, vorbehalten.
Copyright 1940 by Julius Springer in Berlin.**

Vorwort zur Sammlung „Organische Chemie in Einzeldarstellungen“.

Mit der Drucklegung der „Neueren Anschauungen der Organischen Chemie“ erscheint der Erste Band einer Sammlung „*Organische Chemie in Einzeldarstellungen*“.

Die Herausgabe einer neuen Sammlung führt sogleich zu der Frage, ob ein wirkliches Bedürfnis für eine solche Vermehrung des Fachschrifttums vorliegt. Die neue Sammlung soll dem Wunsche der Herausgeber und des Verlages entsprechend keine Vermehrung des an sich schon allzu großen chemischen Buch- und Zeitschriftenwesens darstellen. In vorausschauender Planung ist beabsichtigt, zusammenfassende Darstellungen der verschiedensten Gebiete der Organischen Chemie zu sammeln, um einer weiteren Zersplitterung des deutschen chemischen Buchwesens vorzubeugen und andererseits das Auffinden des einschlägigen Schrifttums zu erleichtern. Die Herausgeber beabsichtigen das Gesamtgebiet der Organischen Chemie einschließlich der für den organischen Chemiker sehr wichtigen Physiologischen Chemie in die Sammlung aufzunehmen.

Das Ziel der Sammlung, einer Vereinfachung des chemischen Buchwesens zunächst in einer Sparte den Weg zu ebnen, kann nur durch Unterstützung seitens der Fachgenossen erreicht werden, an die sich die unterzeichneten Herausgeber hiermit wenden.

HELLMUT BREDERECK. EUGEN MÜLLER.

Vorwort.

„... daß eine Theorie ja nichts anderes ist als ein Aussichtspunkt, welcher gestatten soll, bekannte Tatsachen einheitlich zu übersehen und neue Tatsachen vorausszusehen, ein Aussichtspunkt, dessen Wert und Bedeutung sich natürlich mit den Fortschritten der Wissenschaft ändern kann.“

JOHANNES THIELE.

Die seit der THIELESchen Valenztheorie erzielten Fortschritte auf den Gebieten der Organischen Chemie und der Physik lassen es angebracht erscheinen, eine kürzere Darstellung der neueren Anschauungen der Organischen Chemie zu geben. Neben die in ihren Grenzen stets von gleichem Wert bleibende *Strukturlehre* ist seit einigen Jahren mit immer steigendem Erfolg die *Elektronentheorie* getreten. Sie vermeidet die unklare Fassung des früheren Valenzbegriffes, der oft zu falschen Fragestellungen, Trugschlüssen und zum Streit um Scheinprobleme geführt hat. Andererseits läßt sie unbekannte Tatsachen voraussehen und regt daher zu neuen Versuchen an. Sie stellt im Sinne von THIELE einen neuen Aussichtspunkt dar.

In dem vorliegenden Buch wird der Versuch unternommen, Eigenschaften und Reaktionsweisen organischer Verbindungen unter Berücksichtigung wichtiger Naturstoffe nach dem Gesichtspunkt der neueren Anschauungen zu deuten. Abweichend von der üblichen Einteilung der Organischen Chemie wird der Inhalt nach dem Bindungszustand des Kohlenstoffatoms gegliedert. Die so gewonnenen Erkenntnisse werden ferner zur Deutung der intramolekularen Änderungen der Struktur und der Zusammenhänge von Konstitution und Farbe organischer Verbindungen angewandt. Auf eine Darlegung der Reaktionskinetik sowie der Katalyse wird verzichtet, da hierfür gute Einzeldarstellungen vorhanden sind.

Um die vielfach bestehende unbegründete Scheu des klassischen Strukturchemikers vor der Elektronentheorie zu überwinden, ist besonderer Wert gelegt auf eine Herausarbeitung der zur neuen Anschauung leitenden *Versuchsergebnisse*. Die Laboratoriumsarbeit des organischen Chemikers, verbunden mit den Ergebnissen des Physikers, hat diesen neuen Aussichtspunkt allmählich gewinnen lassen. Nicht etwa des reinen „Theoretisierens“ willen ist die vorliegende Darstellung geschrieben worden. Sie soll vielmehr durch eine neue Schau zu weiterer Arbeit im Laboratorium anregen und auch im Hochschulunterricht Verwendung finden.

Das vorliegende Buch wendet sich daher an Chemiker, chemisch interessierte Physiker und Biologen, um ihnen einen Einblick in die neueren Anschauungen auf dem Gebiet der Organischen Chemie zu geben.

Das Buch entstand zufolge einer Anregung von Herrn Professor BUTENANDT, Berlin-Dahlem, dem ich auch für die Durchsicht des Manuskriptes herzlich danke. Zu besonders herzlichem Dank bin ich Herrn Dr. EISTERT-Ludwigshafen verpflichtet für zahlreiche Anregungen und Hinweise sowie für das Lesen des Manuskriptes und der Korrektur. Unser eifriger Gedankenaustausch hat mir die Bearbeitung des Buches beträchtlich erleichtert. Für die Durchsicht einzelner Teile danke ich folgenden Herren: Professor GLEU, Professor W. SCHNEIDER †, Professor SIEVERTS, Dr. SMAKULA-Jena und Professor STUART-Dresden. Bei der Durchsicht der Korrekturen unterstützten mich Fräulein Dipl. Chem. A. LANGERBECK und die Herren Dipl. Chem. E. TIETZ und W. RIEDEL. Fräulein LANGERBECK hat auch in dankenswerter Weise das Sachverzeichnis bearbeitet.

Schließlich sage ich dem Verlag meinen besten Dank für die rasche Drucklegung und das verständnisvolle Eingehen auf meine Wünsche.

Jena, im Mai 1940.

EUGEN MÜLLER.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Die einfache Atombindung	1
A. Einleitung	1
1. Ionenbeziehung	2
2. Atombindung	3
B. Die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung	6
C. Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung.	7
1. Die Vierbindigkeit des C-Atoms	7
2. Kettenförmige Verknüpfung von Kohlenstoffatomen	9
a) Konstitution der Paraffine	9
b) Schmelz- und Siedepunktregelmäßigkeiten	12
3. Ringförmige Verknüpfung von Kohlenstoffatomen	14
a) Spannungstheorie von BAEYER	14
b) Die Vorstellungen von SACHSE und MOHR	15
c) Hochgliedrige Ringe	19
d) Bi- und Polycyclische Systeme	25
4. Optische Aktivität	31
a) Die Tetraedertheorie von VAN'T HOFF und LE BEL	32
b) Atropisomerie (Molekülasymmetrie durch Behinderung der freien Drehbarkeit)	48
c) Theorie der optischen Aktivität	58
D. Die Kohlenstoff-Halogenbindung	62
1. Konfiguration der Halogenide	62
2. Substitutionsweg; Krypto-Ionenreaktionen	63
3. Induktive Effekte (A- und F-Effekt)	66
E. Die Kohlenstoff-Sauerstoff- und Kohlenstoff-Schwefel-Bindung	73
1. Konfiguration sauerstoff- und schwefelhaltiger Moleküle	74
2. Oxoniumsalz-Bildung	76
F. Die Kohlenstoff-Stickstoffbindung	79
G. Ammonium- und Sulfoniumverbindungen	82
H. Semipolare Bindung	84
II. Die doppelte Atombindung	86
A. Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung	86
1. Theorien der Doppelbindung	86
a) Partialvalenzhypothese von J. THIELE	86
b) Elektronische Deutung der Doppelbindung; die Mesomerie	88
c) Wellenmechanische Deutung der Doppelbindung	95
2. Raumlage der Liganden einer Doppelbindung	101
a) Die Raumvorstellung von VAN'T HOFF (cis-trans-Isomerie).	101
b) Strukturbestimmung von cis-trans-Isomeren	102
c) Stabilität von cis-trans-Isomeren	104
3. Reaktionen einer Doppelbindung.	106
a) Addition	107
b) Polymerisation	115
c) Der sterische Verlauf der Additionsreaktionen	116
d) Cis-trans-Umlagerung	119
4. Kumulierte Doppelbindungen	122

	Seite
5. Konjugierte Doppelbindungen	124
a) Quantenmechanische Deutung	124
b) Das reaktive Verhalten	127
α) Additionsreaktionen	127
β) Polymerisation	131
c) Polyene	132
B. Die Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung	134
1. Die Carbonylgruppe in Aldehyden und Ketonen	134
a) Mesomerie der Carbonylgruppe	134
b) Additionsreaktionen	135
2. Die Carbonylgruppe in Carbonsäuren und ihren Derivaten	139
a) Mesomerie und Acidität der Carbonsäuren	139
b) Acidität und Substituenteneinfluß	140
c) Mesomerie der carbonsauren Salze, Ester, Amide und Aminosäuren	142
d) H-Brücken	145
e) Veresterung und Verseifung; weitere Reaktionen	148
3. Die Nitro- und Sulfonylgruppe	152
4. Das $>C=C=O$ -Doppelbindungs-System (Ketene)	154
5. Die $>C=C-C=O$ und $O=C-C=O$ -Doppelbindungs-Systeme	155
a) Additionsreaktionen	156
b) Diensynthesen	160
C. Das aromatische Bindungssystem	169
1. Theorien des Benzols, benzoider, kondensierter und „gemischter“ Systeme	170
a) Die K \acute{E} KUL \acute{E} sche Benzolformel	170
b) Mesomerie und wellenmechanische Deutung des Benzols	172
c) Benzoider Systeme	176
d) Kondensierte Systeme	181
e) „Gemischte“ Systeme	188
f) Energetische Verhältnisse	190
g) Räumliche Einflüsse (Das Cycloooktatetraen, der Mills-Nixon-Effekt)	192
2. Das reaktive Verhalten des Benzols	193
a) Substitutionsmechanismus	193
b) Substitutionsregelmäßigkeiten	196
c) Rückwirkung des aromatischen Systems auf den Substituenten	206
D. Die Stickstoff-Stickstoff-Doppelbindung	208
1. Die Azoxybindung	208
2. Die Azobindung	211
III. Die dreifache Atombindung	214
A. Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung	214
1. Konstitution	214
2. Reaktionen der Dreifachbindung	216
a) Addition	216
b) Polymerisation	217
c) Sterischer Verlauf der Additionen	218
B. Die Kohlenstoff-Stickstoff-Dreifachbindung	219
C. Die Stickstoff-Stickstoff-Dreifachbindung	222
1. Aliphatische Diazoverbindungen	222
a) Konstitution	222
b) Das reaktive Verhalten	223
α) Die Methylierungsreaktion	224
β) Reaktionen des CH_2N_2 mit der $C=O$ -Doppelbindung (Aldehyde, Ketone und Säurechloride)	225
γ) Reaktionen an $C=C$ -Doppelbindungen (Additionen)	228
δ) CH_2N_2 als Säure	230

	Seite
2. Azide	231
a) Konstitution	231
b) Das reaktive Verhalten	232
3. Aromatische Diazoverbindungen	235
a) Konstitution	236
b) Elektronentheoretische Deutung	238
c) Das reaktive Verhalten	241
d) Sind Diazotate räumliche oder Strukturisomere?	247
D. Anhang: Das Kohlenoxyd und seine Derivate	253
IV. Freie Radikale	258
A. Theoretische Vorstellungen	258
1. Begriffsbestimmung	258
2. Ursache der Stabilität	260
B. Der Paramagnetismus	265
C. Das reaktive Verhalten	269
1. Kohlenstoff-Radikale	269
2. Stickstoff-Radikale	275
3. Sauerstoff-Radikale	281
4. Metallketyle	283
a) Konstitution und magnetisches Verhalten	283
b) Das reaktive Verhalten	292
5. Radikale anderer Elemente	294
D. Biradikale; die „Valenztautomerie“	295
V. Intramolekulare Änderungen der Struktur	305
A. Tautomere Umlagerungen	305
1. Theorie der Enolisierung und Substituentenwirkung	311
2. Konstitution der Alkaliverbindungen tautomerer Stoffe	321
3. Reaktives Verhalten der Alkaliverbindungen tautomeriefähiger Stoffe	324
a) Substitutionsreaktionen	324
b) Aldolkondensationen	326
α) CLAISENSCHE Esterkondensationen. S. 326. — β) Die PERKINSsche Synthese. S. 328.	
B. Weitere molekulare Umlagerungen	335
1. Kationotropie (Umlagerung eines Substituenten aus der Seitenkette in den Kern)	335
Beispiele: Phenylhydroxylamin \rightarrow p-Aminophenol. S. 336. — O. FISCHER-HEPPSche Umlagerung. S. 336. — Diazoaminobenzol \rightarrow p-Aminoazobenzol. S. 336. — Benzidinumlagerung. S. 336. — FRIESSche Verschiebung. S. 337. — CLAISENSCHE Allylätberumlagerung. S. 337.	
2. Anionotropie	339
a) Abbaureaktionen nach HOFMANN, CURTIUS, LOSSEN	339
b) Benzilsäureumlagerung	341
c) Pinakolin-, Retopinakolinumlagerung	342
d) BECKMANNsche Umlagerung	346
VI. Konstitution und Farbe	349
A. Allgemeines	349
B. Physikalische Grundlagen	351
C. Chemische Farbtheorien	353
1. Die Entwicklung des Chromophorbegriffes seit N. O. WITT	353
2. Mesomerie und Farbe	356
3. Die eigentlichen Farbstoffe	362
Namenverzeichnis	375
Sachverzeichnis	382

Abkürzungen.

- A. = Liebigs Annalen der Chemie.
Acta physicochim. URSS. = Acta Physicochimica URSS.
A. ch. = Annales de Chimie et de Physique.
Amer. J. Cancer = American Journal of Cancer.
Ann. Phys. = Annalen der Physik.
Am. Soc. = Journal of the American Chemical Society.
Ann. Sci. Univ. Jassy = Annales Scientifiques des l'Université de Jassy.
Ang. Ch. = Angewandte Chemie.
Annu. Rep. Progr. Chem. = Annual Reports on the Progress of Chemistry.
Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. = Archiv der Pharmazie und Berichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft.
Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. = Atti della Reale Accademia Nazionale dei Lincei, Rendiconti.
B. = Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.
Ber. Dtsch. pharm. Ges. = Berichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft.
Bl. = Bulletin de la Société Chimique de France.
Bull. chem. Soc. Japan. = Bulletin of the Chemical Society of Japan.
Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres, Cl. Sci. math. natur., Sér. A = Bulletin international de l'Académie Polonaise et des Lettres. Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles. Sér. A.: Sciences Mathématiques.
Bull. Soc. chim. Belgique = Bulletin de la Société Chimique de Belgique.
C. = Chemisches Zentralblatt.
Chem. and Ind. = Chemistry and Industry.
Chemiker-Ztg. = Chemiker-Zeitung.
Chem. Rev. = Chemical Reviews.
Chem. Week. = Chemisch Weekblad.
C. r. = Comptes rendus de l'Académie des Sciences.
C. r. Ann. Soc. Turque, Sci. Phys. Natur. = Compte Rendu Annual de la Société Turque des Sciences Physiques et Naturelles.
Current Sci. = Current Science.
DRP. = Deutsche Patentanmeldung.
Ergebn. exakt. Naturwiss. = Ergebnisse der Exakten Naturwissenschaften.
Fortschr. Chem., Physik physik. Chem. = Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie.
Gazz. chim. ital. = Gazzetta Chimica Italiana.
H. = Hoppe-Seylers Zeitschrift für Physiologische Chemie.
Helv. = Helvetica Chimica Acta.
Helv. physica Acta = Helvetica Physika Acta.
Ind. eng. Chem. = Industrial and Engineering Chemistry.
J. biol. Chemistry = Journal of Biological Chemistry.
J. chem. Physics = Journal of Chemical Physics.
J. Chim. phys. = Journal de Chimie physique.
J. Franklin Inst. = Journal of the Franklin Institute.
J. Indian chem. Soc. = Journal of Indian Chemical Society.
J. org. Chemistry = Journal of Organic Chemistry.
J. physic. Chem. = Journal of Physical Chemistry.
J. pr. = Journal für praktische Chemie.
J. Res. nat. Bur. Standards = Journal of Research of the National Bureau of Standards.

- J. russ. physik.-chem. Ges. = Journal der Russischen Physikalisch-Chemischen Gesellschaft.
J. Soc. Dyers Colourists = Journal of the Society of Dyers and Colourists.
Mh. Chem. = Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften.
Mem. Coll. Engng., Kyushu Imp. Univ. = Memoirs of the College of Engineering, Kyushu Imperial University.
Nature [London] = Nature [London].
Naturwiss. = Naturwissenschaften.
Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. = Naunyn-Schmiedebergs Archiv für Experimentelle Pathologie und Pharmakologie.
Org. Syntheses = Organic Syntheses.
Österr. Chemiker-Ztg. = Österreichische Chemiker-Zeitung.
Ph. Ch. = Zeitschrift für physikalische Chemie.
Physic. Rev. = Physical Review.
Physik. Z. = Physikalische Zeitschrift.
Pr. chem. Soc. [London] = Proceedings of the Chemical Society [London].
Proc. nat. Acad. Sci. USA. = Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America.
Proc. Roy. Soc. [London] = Proceedings of the Royal Society [London].
R. = Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas.
Rev. mod. Physics = Reviews of Modern Physics.
R. Ist. lombardo Sci. Lettre, Rend. = Reale Istituto Lombardo di Scienze e Lettere, Rendiconti.
S.-B. Akad. Wiss. Wien = Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften Wien.
S.-B. Heidelberger Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl. = Sitzungsberichte der Heidelberger Akademie der Wissenschaften, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse.
S.-B. preuß. Akad. Wiss., physik.-math. Kl. = Sitzungsberichte der Preußischen Akademie der Wissenschaften, Physikalisch-Mathematische Klasse.
Sci. Progr. = Science Progress.
Soc. = Journal of the Chemical Society of London.
Trans. Faraday Soc. = Transactions of the Faraday Society.
Trans. elektrochem. Soc. = Transactions of the Elektrochemical Society.
Z. anorg. allg. Chem. = Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie.
Z. El.Ch. = Zeitschrift für Elektrochemie.
Z. Krist. = Zeitschrift für Kristallographie.
Z. Physik = Zeitschrift für Physik.

Berichtigung.

S. 21, Zeile 3 v. o.: vgl. Abb. 8 statt Abb. 9.

S. 80, Zeile 6 v. o.: $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ statt $(\text{CH}_3)_2\text{N}$.

S. 90, Anm. 1: $(\text{R})_2\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ statt $(\text{R}_2)\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$.
(+) (+)

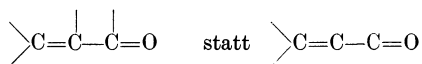
S. 113, Zeile 4 v. o.: an **der** Stelle statt an Stelle.

S. 122, Zeile 12 v. o.: (Molekularasymmetrie!) statt (Molekularsymmetrie!).

S. 126, vorletzte Formel:



S. 160, Formeln Zeile 8 u. 10 v. o.:



S. 319, obere Formelreihe: $\text{H}^{(+)}\text{X}^-$ statt $\text{H}^{(+)}$.

I. Die einfache Atombindung.

A. Einleitung.

Die Entwicklung unserer Vorstellung vom Bau der Atome¹ und Moleküle² legte den Gedanken nahe, daß alle chemischen Vorgänge letzten Endes auf elektrische Kräfte zurückzuführen seien. Ein frühzeitiger Versuch, mittels der Elektronentheorie chemische Wechselwirkung zu erklären, wurde von J. STARK³ unternommen. Er mußte aber ohne größere nachhaltigere Wirkungen bleiben, da die damaligen physikalischen Erkenntnisse für eine Übertragung in das Stoffgebiet der Chemie noch nicht reif waren. Den ersten erfolgreichen Versuch, eine elektrostatische Theorie der Bindung aufzustellen, unternahm im Jahre 1916 W. KOSSEL⁴. Die ältere Quantentheorie hatte auf Grund der Versuche von LORD RUTHERFORD⁵ und später von MOSELEY zu der Erkenntnis geführt, daß die Atome aus einem positiv geladenem Kern, der fast die gesamte Masse darstellt, und aus negativ geladenen Teilchen, den Elektronen, aufgebaut sind. Diese Elektronen, die zu Gruppen oder Schalen gleicher Energie zusammengefaßt sind, umkreisen auf bestimmten Bahnen, die durch Quantenzahlen gekennzeichnet sind, den positiven Kern. Da die Atome nach außen elektrisch neutral sind, ist die Zahl der Elektronen gleich der Zahl der positiven Kernladungen. In dieser Form ist das RUTHERFORD-BOHR-SOMMERFELDSche Atommodell vielfach mit einem Planetensystem verglichen worden. Auf Grund der spektroskopischen Eigenschaften und der Periodizität der Elemente wurde von BOHR ein System der Elektronenanordnung in den verschiedenen Atomen aufgestellt. Da die chemischen Eigenschaften ganz überwiegend von den Elektronen der Außenschale, den sog. Valenzelektronen, bestimmt werden, sei in der folgenden Tabelle 1 nur die

Tabelle 1.

Zahl der Außenelektronen							
1	2	3	4	5	6	7	8
H	He						
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	A
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	J	Xe
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi			

¹ Vgl. A. HAAS: Atomtheorie. Berlin: Verlag Walter de Gruyter & Co. 1936.

² STUART, H. A.: Molekülstruktur. Berlin: Verlag Julius Springer 1934.

³ STARK, J.: Prinzipien der Atomdynamik. Leipzig 1910—1915.

⁴ KOSSEL, W.: Ann. Phys. **49**, 229 (1916).

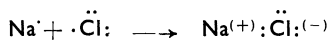
⁵ Vgl. hierzu A. SOMMERFELD: Atombau und Spektrallinien. 5. Aufl. Braunschweig: Verlag Vieweg 1931.

Zahl der äußersten Elektronen in den für den Organiker wichtigen Elementen wiedergegeben.

Man sieht, daß die Zahl der Außenelektronen von 1 bis 8 steigt. Die größte Zahl der Außenelektronen besitzen — mit Ausnahme von Helium — die Edelgase.

1. Ionenbeziehung.

Der Gedanke lag nun nahe, diese Ausbildung einer Achterschale mit der außerordentlichen Beständigkeit und Reaktionslosigkeit der Edelgase in Beziehung zu setzen. KOSSEL¹ stellte die Behauptung auf, daß die Tendenz zur Bildung einer Achterschale maßgebend für die Bildung einer Verbindung sei. Dabei wird angenommen, daß diese Edelgaskonfiguration durch Aufnahme oder Abgabe von Elektronen an den Verbindungspartner erreicht wird, mit anderen Worten: die Moleküle werden aus Ionen entgegengesetzter Ladung aufgebaut betrachtet, deren elektrostatische Kräfte den Zusammenhalt bedingen. Als Beispiel diene die Bildung von Kochsalz aus Natrium- und Chloratomen. In der Schreibweise der Elektronentheorie bedeutet jeder Punkt ein Valenzelektron.



Bei der Wechselwirkung der beiden Atome hat das Natriumatom sein einziges Valenzelektron abgegeben und dabei die Konfiguration des nächst niederen Edelgases im periodischen System der Elemente erreicht. Das Halogenatom mit seinen 7 äußeren Elektronen ist durch Aufnahme dieses Natriumelektrons in die Oktettkonfiguration des nächst höheren Edelgases übergegangen. Aus dem neutralen, nullwertigen Natriumatom ist ein positiv einwertiges Ion, aus dem neutralen Chloratom durch Aufnahme des Elektrons ein einwertiges, negatives Ion geworden.

Der Zusammenhalt der Ionen im Krystall ist durch elektrostatische Kräfte, die sog. COULOMBSchen Kräfte, gegeben. Diese „Bindung“ nennt man heteropolar oder auch „ionogene Bindung“. Sie sei im Folgenden kurz mit *Ionenbeziehung*² bezeichnet. Charakteristisch für den Aufbau solcher Moleküle vom Kochsalztyp ist, daß ihre Bausteine, hier Na- und Cl-Ionen, in Lösung und in der Schmelze sehr weitgehend unabhängig voneinander sind. Erst im Krystallverband findet eine regelmäßige Anordnung der Ionen statt, ohne daß man aber einem bestimmten Na-Ion ein bestimmtes Chlorion zuordnen könnte. Der Molekülbegriff läßt sich daher höchstens auf einzelne Dampfmoleküle anwenden. Heteropolare Stoffe sind in Lösung gute Leiter der Elektrizität.

Bei der Ionenbildung, Aufnahme oder Abgabe von Elektronen, spielt ein quantenmechanischer Effekt eine Rolle. Erst der Zusammenhalt der fertigen Ionen im Krystall wird durch elektrostatische Kräfte

¹ KOSSEL: Ann. Phys. **49**, 229 (1916).

² Siehe dazu B. EISTERT: Tautomerie und Mesomerie. Stuttgart: Verlag Ferd. Enke 1938.

bewirkt. Insofern ist auch in der Ionenbeziehung eine „Bindung“ enthalten. Bei der wahren Atombindung kann man diesen klassischen Effekt nicht von dem quantenmechanischen trennen.

2. Atombindung.

Die meisten organischen Verbindungen zeigen im Gegensatz zu vielen anorganischen nicht die charakteristischen Eigenschaften der Elektrolyte. Die Annahme von rein elektrostatischen Kräften reicht zur Erklärung der chemischen Bindung in diesen Stoffen nicht aus. Es muß also zu den COULOMBSchen Kräften noch eine andere Art der Wechselwirkung kommen, die den Zusammenhalt von Molekülen etwa wie H₂, Cl₂ oder einer C—H und C—C Bindung bewirkt. Wiederum von dem Oktettprinzip ausgehend stellte G. N. LEWIS¹ die Behauptung auf, daß in solchen Molekülen, wie dem H₂- oder Cl₂-Molekül, die Edelgaskonfiguration dadurch erreicht wird, daß 2 Elektronen — also ein Elektronenpaar! — beiden Atomen anteilig wird (sharing electrons).



Im Gegensatz zur NaCl-„Bindung“ findet keine Abgabe oder Aufnahme von Elektronen statt, sondern beide bindenden Elektronen gehören beiden Cl-Atomen gemeinsam und stellen so die Achterschalenkonfiguration jedes Atoms her.

In allen Aggregatzuständen bleibt ohne starken äußeren Eingriff dieser Zusammenhalt, das Molekül, gewahrt. Da es sich hier um wahre Bindung handelt, bezeichnet man diese Art als Atombindung (homöopolar, covalent)².

In der Sprache der Oktetttheorie gelangt man dann zu den im folgenden wiedergegebenen Formeln, wobei wir die in der letzten Spalte gekennzeichnete Schreibweise bevorzugen.

Schreibweise der Strukturlehre.	Elektronenschreibweise.	Neue, hier gebrauchte Schreibweise ³ .
H—H	H : H	H—H
H—Cl	H : $\ddot{\text{Cl}}$:	H— $\overline{\text{Cl}}$
H—O—H	H : $\ddot{\text{O}}$: H	H— $\overline{\text{O}}$ —H
H—N—H H	H : $\ddot{\text{N}}$: H H	H— $\overline{\text{N}}$ —H H
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \cdot \cdot \text{H} \\ \cdot \quad \cdot \\ \text{C} \\ \cdot \quad \cdot \\ \text{H} \cdot \cdot \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$

Die Elektronenformeln lassen über die üblichen Formeln hinaus bei solchen Atomen wie O und N noch das Vorhandensein einsamer (lone),

¹ LEWIS, G. N.: Valence and the structure of Atoms and Molecules. New York 1923.

² Vgl. auch LANGMUIR: Am. Soc. **41**, 868 (1919); **42**, 274 (1920).

³ Jeder „Valenz“-Strich = 1 Elektronenpaar, an ein Atom geschriebene Striche = einsame Elektronenpaare.

nichtanteiliger (unshared) Elektronenpaare erkennen. Gerade dies wird sich in der Folge für die Darstellung der Reaktionsfähigkeit einer Verbindung als sehr wichtig erweisen.

Zwischen der reinen *Ionenbeziehung* und der reinen *Atombindung* können, wie wir später sehen werden, alle Übergänge möglich sein. Die beiden Begriffe sind aber streng auseinanderzuhalten; ohne diese Klärung der Grundbegriffe ist die heutige Theorie nicht ableitbar und verständlich. Die Übergänge zwischen Atombindung und Ionenbeziehung sind insbesondere dann vorhanden, wenn die Elektronenaffinität der Atome und dementsprechend die Kernladung der beiden bindenden Atome wesentlich verschieden ist. In solchen Fällen wird sich das bindende Elektronenpaar näher an dem einen als an dem anderen Atom befinden, wodurch eine unsymmetrische Ladungsverteilung (polarisierte Bindung) entstehen kann. Andererseits kann eine Ionenbeziehung bei gegenseitiger Deformation der Ionen sehr ähnlich einer Atombindung werden. Von *Bindung* sprechen wir aber nur bei *Elektronenanteiligkeit*.

Durch welche Kräfte kommt die Bildung einer Atombindung durch das gemeinsame Elektronenpaar zustande?

Als Ursache hierfür erkannten HEITLER und LONDON¹ im Jahre 1927 die quantenmechanische Resonanz zwischen den Elektronenzuständen der eine chemische Bindung eingehenden Atome. Die Versuche, mit Hilfe des BOHR- und SOMMERFELDSchen Atommodells selbst das einfachste Molekül, das H₂-Molekül, zu erklären, hatten nicht zum Erfolg geführt. Im Jahre 1925 erfolgte ein neuer Angriff seitens der theoretischen Physik zur Lösung des Problems. Anknüpfend an die Ideen DE BROGLIES über die Materiewellen² stellte SCHRÖDINGER³ als Grundgleichung der Wellenmechanik eine Differentialgleichung auf, die allgemein die Ausbreitung von Wellen in einem mehrdimensionalen, schwingungsfähigen System darstellt. Das Verhalten von Elektronen wird dabei mittels dieser Wellenfunktion beschrieben. Die Gesetze, die das Atomgeschehen beherrschen, werden also mittels Differentialgleichungen wiedergegeben, wie sie für jede Wellenbewegung anwendbar sind. Jedem Energiezustand entspricht ein Schwingungszustand mit der Frequenz $\nu = E/h$ ($h =$ PLANCKSches Wirkungsquantum, $E =$ Energie). Aus der Theorie dieser Differentialgleichungen folgt, daß nur bei bestimmten Werten der in der Gleichung vorkommenden Parameter eine eindeutige, endliche und stetige Lösung zu finden ist. Man nennt diese Werte die Eigenwerte ψ der Differentialgleichung. Die in der Schrödinger-Gleichung vorkommende Gesamtenergie (E) stellt einen solchen konstanten Parameter, einen Eigenwert

¹ HEITLER u. LONDON: Z. Physik **44**, 455 (1927).

² Vgl. hierzu A. HAAS: Materiewellen und Quantenmechanik. 4. u. 5. Aufl. Leipzig: Akadem. Verlags-Ges. 1934.

³ Vgl. hierzu das Buch von A. HAAS: Atomtheorie, S. 41. Die Schrödinger-Gleichung lautet: $\Delta S + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) S = 0$ ($S =$ Feldskalar, $E =$ die Gesamtenergie und $V =$ die potentielle Energie).

dar. Diese ausgezeichneten Lösungen der Differentialgleichung treten nun an die Stelle der ausgezeichneten stationären Bahnen des BOHR'schen Atommodells¹. Die Lage eines Elektrons in Raum und Zeit läßt sich dann aber nicht mehr bestimmen. Dafür tritt eine statistische Mannigfaltigkeit der Lagen auf, gekennzeichnet durch ihre möglichen Eigenfunktionen (ψ). Die Wahrscheinlichkeit, das Elektron an einer bestimmten Stelle zu treffen, wird durch das Quadrat der Eigenfunktionen (ψ^2) gegeben.

Wir können nun wieder an die Deutung einer Atombindung anknüpfen, die von HEITLER und LONDON² gegeben wurde. Die Energiezustände von zwei als isoliert betrachteten H-Atomen sind durch die Lösungen der Schrödinger-Gleichung gegeben. Aus der Art der Gleichung als Schwingungsgleichung läßt sich folgern, daß bei der Einwirkung der Elektronen zweier H-Atome aufeinander eine resonanzähnliche Erscheinung auftritt. Es ergibt sich daher, daß die zusammengefaßte Wellengleichung beider Elektronen 2 Lösungen besitzt. Das eine Mal ist die Gesamtenergie größer, das andere Mal kleiner als die Summe der Einzelenergien der isolierten H-Atome. Nur in dem 2. Fall, in dem ein Energieminimum auftritt, entsteht eine stabile Gleichgewichtslage (Resonanzanziehung) und damit eine chemische Bindung, im anderen Fall erfolgt dagegen Abstoßung.

Die Durchrechnung des quantenmechanischen Modells des H₂-Moleküls hat so in erster Näherung zu dem richtigen Kernabstand, der Spaltungsarbeit und Schwingungsfrequenz geführt, die aus spektroskopischen Daten bekannt sind.

Die Eigenfunktion der Bindung hat die Eigenschaft, daß bei einem Vertauschen der beiden Elektronen, z. B. des H₂-Moleküls, das Vorzeichen nicht geändert wird. Solche Eigenfunktionen nennt man symmetrisch in den Elektronen. Dagegen ändert die Eigenfunktion der Abstoßung (vgl. oben) ihr Vorzeichen bei der Elektronenvertauschung, sie ist antisymmetrisch. Um den Mechanismus der Atombindung zu verstehen, muß man noch den Elektronenspin und das Pauli-Verbot berücksichtigen. Unter dem Elektronenspin versteht man den Eigendrehimpuls der Elektronen, mit dem das magnetische Moment verbunden ist. Letzteres kann sich zu einem äußeren Magnetfeld parallel oder antiparallel einstellen.

Das Pauli-Verbot besagt, daß völlig symmetrische Eigenfunktionen unmöglich — verboten — sind. 2 Elektronen eines Systems können daher niemals völlig äquivalent sein. Da z. B. im Wasserstoffmolekül eine symmetrische Eigenfunktion vorliegt, müssen die Bindungselektronen einen entgegengesetzten Spin (antiparallele Spins) besitzen³. Man darf aber nicht denken, daß die Molekülbildung etwas mit der magnetischen Anziehung der beiden Elementarmagnete, als die man die Elek-

¹ Zusammenfassende Darstellung: HELLMANN: Quantenchemie. Leipzig und Wien: Verlag F. Deuticke 1937.

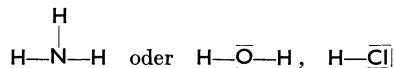
² HEITLER u. LONDON: Zit. S. 4.

³ Vgl. F. LONDON: Z. Physik **46**, 455 (1928); **50**, 24 (1928). — HEITLER, W.: Z. Physik **47**, 835 (1928).

tronen ansehen kann, zu tun hat. Diese magnetischen Wechselwirkungen (Spinkompensation) sind so klein, daß sie für den Zusammenhalt als solchen praktisch keine Rolle spielen.

B. Die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung.

In ähnlicher Weise wurde das Ergebnis der H—H-Molekülbildung auf andere Atombindungen übertragen. Auch im Falle der Herstellung einer Kohlenstoff-Wasserstoffbindung beruht die Atombindung darauf, daß die „Austauschenergie“, wie man auch sagt, zwischen den Elektronen der C- und H-Atome zu einem Energieminimum führt. Wieder gehört zu dem Zustand eine symmetrische Eigenfunktion, und die Elektronenspins müssen nach dem Pauli-Prinzip antiparallel zueinander gerichtet sein. Zur Molekülbildung oder Herstellung einer Atombindung gehört also stets die Absättigung der Elektronenspins der beiden bindenden Elektronen. Beim Vorhandensein von mehr als 2 Elektronen haben dann die zur Bindung verwandten Elektronen immer paarweise antiparallelen Spin. Man kann also letzten Endes die Bildung einer Atombindung als eine Paarung von Elektronen antiparalleler Spins ansehen. Hier berührt sich die wellenmechanische Deutung der Atombindung innig mit dem Grundgedanken von LEWIS, den Valenzstrich durch ein Elektronenpaar zu „substanziieren“. Die Wellenmechanik gibt dieser heuristischen Vorstellung nachträglich die allgemeine feste Grundlage. Es hat also einen physikalisch begründeten Sinn, dem alten Valenzstrich — ursprünglich als zwei miteinander verbundene Häkchen gedacht — die gemeinsame Anteiligkeit des Elektronenpaares an beide Kerne zuzuordnen. Wir benutzen daher in der Deutung und Darlegung der chemischen Formeln und Reaktionen in Zukunft den alten Valenzstrich in der angedeuteten Weise¹, unterscheiden aber entsprechend einem Vorschlag von B. EISTERT² zwischen bindenden und einsamen Elektronenpaaren, indem wir letztere an das betreffende Atom heranschreiben, also:



Damit sind alle Willkürmöglichkeiten, die man früher mit dem Valenzstrich und seiner möglichen Aufteilung verband (Partialvalenz, Nebenvalenz usw.), von selbst verschwunden.

Aus der Stellung des Kohlenstoffs im periodischen System der Elemente folgt, daß zur Bindung einwertiger Elemente, wie z. B. von H-Atomen, 4 Elektronen zur Verfügung stehen. Die vollständige Absättigung mit Wasserstoffatomen unter Ausbildung je eines Elektronenpaares führt so zu der einfachsten organischen Verbindung, dem Methan CH₄. Die neue Quantentheorie ist nun auch imstande, Aussagen über

¹ Vgl. R. ROBINSON: Versuch einer Elektronentheorie organisch-chemischer Reaktionen. Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge, herausgeg. v. R. Pummer-Erlangen, N. F. 14, 9 (1932).

² EISTERT, B.: B. 71, 237 (1938); vgl. auch P. BAUMGARTEN: B. 71, 2606 (1938).

den *räumlichen* Aufbau dieses Systems zu machen. Wie hier nicht näher abgeleitet werden soll, ist aus Symmetriegründen die Tetraederkonfiguration die stabilste¹. Diese Tetraederanordnung der Atombindungen ist nach HUND² u. a. eine dem C-Atom bereits innewohnende Eigenschaft und hängt nicht erst von der Art der zu bindenden Atome ab. Lange vor dieser neueren Entwicklung der theoretischen Physik war der organische Chemiker auf Grund des gewaltigen Versuchsmaterials schon zur Aufstellung des Tetraeders als Modell des Kohlenstoffatoms gekommen, worüber später eingehend berichtet wird. Eine weitere Bestätigung dieser Auffassung vom räumlichen Bau des C-Atoms gelang in neuer Zeit mit Hilfe der kombinierten Ergebnisse verschiedener physikalischer Untersuchungsmethoden, z. B. durch Auswertung des Ultrarotabsorptionsspektrums, der Dipolmessungen, der Untersuchungen mittels Röntgen- und Elektronenstrahlen sowie der Anisotropie der Streustrahlung. Darüber hinaus ließ sich feststellen, daß der Kernabstand der C—H-Atome im Methan 1,09 Å beträgt. Die Winkel, unter denen die H-Atome an das zentrale C-Atom gebunden sind, betragen 109° 28'. Diese Winkel sind auf Grund physikalischer Ergebnisse als relativ starr und unveränderlich anzusehen. Die chemischen Eigenschaften des Methanmoleküls mit seiner abgeschlossenen Achterschale entsprechen weitgehend diesem edelgasähnlichen Aufbau.

C. Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung.

1. Die Vierbindigkeit des C-Atoms.

Die Herstellung einer normalen C—C-Bindung kann man sich in derselben Weise denken wie die Bildung einer C—H- oder H—H-Bindung. Wieder ist es die quantenmechanische Resonanz (Austauschenergie), die durch Paarung von Elektronen antiparalleler Spins den Zusammenhalt dieser Atombindung bedingt. Charakteristisch für den Kohlenstoff ist nun die Fähigkeit seiner Atome, sich zu langen Ketten zu verbinden. Aus dieser Eigenschaft, im Zusammenhang mit dem Bestreben des C-Atoms vorwiegend vierbindig³ zu wirken, ergibt sich die Mannigfaltigkeit und sehr große Zahl von Kohlenstoffverbindungen, eben das Gebiet der organischen Chemie. Wie läßt sich diese Tatsache verstehen?

Durch die ausgezeichnete Lage des Kohlenstoffs im periodischen System der Elemente ist es verständlich, daß ein C-Atom nur eine sehr geringe Neigung haben wird, seine Bindungselektronen völlig abzustoßen etwa wie die Alkalimetalle oder neue Elektronen aufzunehmen

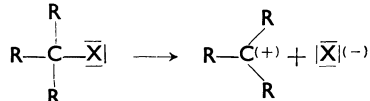
¹ Vgl. dazu E. HÜCKEL, siehe auch F. HUND: Z. Physik **51**, 759 (1928); **63**, 719 (1930); **73**, 1 (1932).

² HUND, F.: Zit. vgl. Anm. 1; vgl. auch H. A. STUART: Molekülstruktur. Berlin: Julius Springer 1934.

³ Da die Wertigkeit den Ladungszustand eines Atoms kennzeichnet, spricht man bei den homöopolaren Kohlenstoffverbindungen besser von der konstanten „Vierbindigkeit“ statt des üblichen Ausdruckes Vierwertigkeit des Kohlenstoffatoms.

wie die Halogenatome. In der Sprache der Elektronentheorie stellt sich dieser Vorgang folgendermaßen dar:

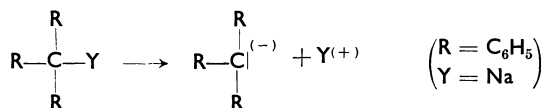
1. *Elektronenabgabe:*



Wir erhalten hierbei ein C-Atom, das eine unvollständige Elektronenschale, ein Sextett besitzt. Da es eine negative Ladung an das X-Atom abgegeben hat, ist das C-Atom selbst positiv geladen, es ist ein *Carbeniumkation*¹ geworden.

2. *Elektronenaufnahme:*

Die andere Möglichkeit, die sich besonders bei den Organo-Alkali-metall-Verbindungen ausgeprägt findet, besteht in der Übernahme von Elektronen, z. B.

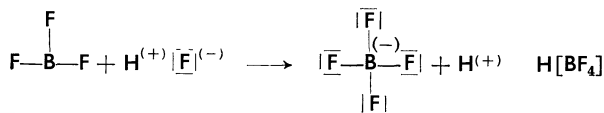


Nun besitzt das C-Atom ein Elektron mehr als seiner Kernladung entspricht, es ist negativ geladen, ein *Carbeniat-Anion*¹ geworden. Man erkennt zunächst den Vorteil der Elektronenschreibweise gegenüber dem früheren Valenzstrichsystem, in dem solche Übergänge nicht gut zum Ausdruck kamen. Auf diese Anwendung werden wir später noch oft zurückkommen. Die Neigung zur Carbenium- und Carbeniatbildung, also die Aufgabe der *ursprünglichen* Oktettkonfiguration, ist aber wenig ausgeprägt gegenüber dem Bestreben des C-Atoms zur Herstellung einer normalen Atombindung. Das ist letzten Endes der Grund für die ganz überwiegend vorhandene Fähigkeit des C-Atoms, 4 Atome oder allgemein 4 Liganden mit je einer Bindung, also mittels je eines Elektronenpaares, an sich zu ketten.

Betrachten wir nun die Nachbarn des C-Atoms im periodischen System der Elemente, z. B. N und B. Einfache Verbindungen dieser Elemente haben die Formeln:

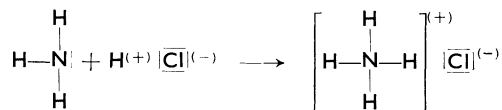


Man sieht, daß Bor eine Oktettlücke, der Stickstoff dagegen ein einsames Elektronenpaar besitzt. Das Borfluorid wird daher das Bestreben haben, seine Oktettlücke aufzufüllen etwa durch Aufnahme eines Halogenions:



¹ Zur Nomenklaturfrage vgl. B. EISTERT: Buch, S. 27. Dort auch Erörterung der Vorschläge von ДИЛТНУХ, sowie der elektronischen Begründung durch F. ARNDT.

oder das Ammoniak sein einsames Elektronenpaar in ein bindendes umzuwandeln durch Aufnahme eines Protons:



Bor und Stickstoff sind „*koordinativ ungesättigt*“¹. Dazwischen steht nun der Kohlenstoff mit seinen 4 Atombindungen und der abgeschlossenen Oktettkonfiguration. Der Kohlenstoff ist daher in seinen normalen Verbindungen auch koordinativ gesättigt im Gegensatz zu den Elementen der anderen Gruppen des periodischen Systems. Er enthält kein freies, einsames Elektronenpaar und auch keine Elektronenlücke, er ist völlig abgesättigt, *parum affinis*. Auf diese ausgeprägte Eigenschaft des C-Atoms zur Herstellung von koordinativ gesättigten Molekülen und von normalen Atombindungen läßt sich die Tatsache der praktisch unbegrenzten gegenseitigen Verknüpfungsmöglichkeit der C-Atome zurückführen. So kann man das Verhalten des Kohlenstoffs aus seiner Stellung im periodischen System der Elemente herleiten, das seinerseits seine Begründung in der modernen Atomphysik gefunden hat².

2. Kettenförmige Verknüpfung von Kohlenstoffatomen.

Die Bindung der C-Atome untereinander kann in verschiedener Weise erfolgen. Entweder in einer geraden, fortlaufenden oder in einer verzweigten C-Kette. Schließlich können sich die Enden solcher Ketten zu Ringen verschiedener Größe zusammenschließen.

a) Konstitution der Paraffine.

Betrachten wir zunächst die Verhältnisse bei den einfachsten Verbindungen dieser Art, die nur aus Kohlenstoff- und Wasserstoff-Atomen zusammengesetzt sind und in denen jedes C-Atom seinen maximalen Sättigungsgrad mit Wasserstoff erreicht hat. Die einfachste Verbindung dieser Art ist das Äthan $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$. Der Abstand der beiden C-Atomkerne ergibt sich aus dem Bandenspektrum zu $1,56 \pm 0,05 \text{ \AA}$ ³. Da jedes C-Atom seine Bindungen in der Richtung nach den Ecken eines regulären Tetraeders betätigt, ergibt die modellmäßige Darstellung des Äthanmoleküls obenstehendes Bild.

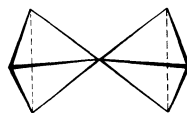


Abb. 1.

Diese von VAN'T HOFF⁴ und LE BEL zuerst gegebene anschauliche Darstellung des räumlichen Aufbaus organischer Moleküle verlangt

¹ Der Koordinationsbegriff ist ein räumlicher Begriff.

² In den höheren Reihen des periodischen Systems der Elemente gilt das Oktettprinzip nicht. Daher sind dort zum Teil andere Regeln gültig, die für uns hier aber ohne Interesse und Bedeutung bleiben.

³ Aus den Untersuchungen einer Reihe von Kohlenwasserstoffen mittels der Elektronenbeugung folgt für die C—C-Einfachbindung der Abstand $1,54 \pm 0,02 \text{ \AA}$. L. PAULING u. L. O. BROCKWAY: Am. Soc. **59**, 1223 (1937).

⁴ Siehe auch G. WITTIG: Stereochemie. Leipzig: Akadem. Verlags.-Ges. 1930.

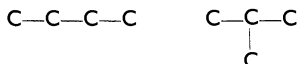
aber noch eine einschränkende Annahme. Wie später ausführlich dargelegt wird, zwingt die Zahl der beobachteten isomeren C-Verbindungen zu der Annahme, daß z. B. im Äthanmolekül die beiden CH_3 -Gruppen um die Kernverbindungsachse *frei drehbar* sind. Die Frage, ob solche Gruppen nur Schwingungen um eine stabile Gleichgewichtslage oder gleichförmige und völlig freie Drehbarkeit zeigen, ist erst mit physikalischen Methoden, z. B. durch Messung des elektrischen Moments, der spezifischen Wärme, der Röntgen- und Elektroneninterferenzen geeigneter Verbindungen geklärt worden¹. Da die Ladungsverteilung und damit die Kräfte um die C—C-Atombindung rotationssymmetrisch angeordnet sind, kann man schließen, daß die beiden CH_3 -Gruppen des Äthans völlig frei um die C—C-Achse rotieren können. Nun wirken aber zwischen den H-Atomen der beiden CH_3 -Gruppen noch Anziehungskräfte, deren Ursache in den gegenseitigen kurzperiodischen Störungen der schnell umlaufenden inneren Elektronen zu sehen ist (LONDONScher Dispersionseffekt). Dieser Effekt stellt den Hauptanteil der sog. VAN DER WAALSSchen Kräfte dar², die z. B. den Zusammenhalt der Moleküle einer Flüssigkeit bedingen. Infolge dieser VAN DER WAALSSchen Kräfte zwischen den H-Atomen der beiden CH_3 -Gruppen können bei der Drehung um die gemeinsame C—C-Achse Energieunterschiede auftreten, die schließlich bestimmte Lagen mit einem Energieminimum besonders bevorzugt erscheinen lassen³. Da die VAN DER WAALSSchen Kräfte klein sind, wird man vermuten, daß die CH_3 -Gruppen nur bei tiefen Temperaturen — kleine Energie der Temperaturbewegung — um bestimmte Gleichgewichtslagen schwingen. Mit steigender Temperatur werden die Schwingungen ungleichförmig, und schließlich liegt bei höheren Temperaturen völlig unbehinderte Rotation vor. Wegen der Kleinheit der VAN DER WAALSSchen Kräfte stellt sich bei Zimmertemperatur ein Gleichgewicht zwischen den möglichen Rotationsisomeren so rasch ein, daß sie nicht ohne weiteres abgetrennt werden können. Daher sind diese Rotationsisomeren chemisch bis jetzt nicht nachgewiesen worden. Aus der Messung der Temperaturabhängigkeit des Dipolmoments symmetrischer Äthanerivate und mittels des Verlaufs der spezifischen Wärmen läßt sich aber, wie schon angedeutet, abschätzen, daß bei Zimmertemperatur ein sehr beträchtlicher Teil der Äthanmoleküle freie Drehbarkeit zeigt³.

¹ Vgl. z. B. A. EUCKEN u. K. SCHÄFER: Naturwiss. **27**, 122 (1939).

² Vgl. hierzu G. BRIEGLEB: Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur. Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge, N. F. **37** (1937). Stuttgart: Verlag Ferd. Enke.

³ Siehe STUART: Molekülstruktur, S. 89ff. Ferner SAN-ICHIRO MIZUSHIMA, YONEZO MORINO u. MASAJI KUBO: Innermolekulares Potential in Äthanerivaten, Untersuchungen mittels Raman-Effekt und Dipolmoment. C. **1938** **1**, 565. — Nach Untersuchungen von KEMP u. FITZER [Am. Soc. **59**, 276 (1937)], KEMP u. EGAN [Am. Soc. **60**, 1521 (1938)] sowie KISTIAKOWSKY, LACHER u. STITT [J. chem. Physics **7**, 289 (1939)] beträgt die periodische Änderung der potentiellen Energie bei der Drehung der beiden CH_3 -Gruppen um die Kernverbindungsachse im Äthan etwa 3 Cal/Mol. Die Potentialfunktion hat bei einer vollständigen Rotation drei Maxima und drei Minima entsprechend der trigonalen Symmetrie der Methylgruppen.

Wie sieht nun der molekulare Aufbau einer aus mehr als 2 C-Atomen bestehenden Kohlenstoffkette aus? Bei der Anordnung von 4 C-Atomen begegnet man dem von der Strukturlehre her bekannten Isomeriefall, daß die C-Atome in fortlaufender oder verzweigter Kette aneinander gebunden sind.



Gerade diese Aufklärung und Voraussage der möglichen Isomeren war ja ein besonderes Verdienst der klassischen Strukturlehre der organischen Verbindungen. Über die räumliche Anordnung einer Kohlenstoffkette können uns wiederum physikalische Methoden unterrichten, z. B. die Untersuchung von Paraffinen mit Röntgenstrahlen¹.

Die Ergebnisse lehren, daß in den Paraffinkristallen die Kohlenstoffketten parallel zueinander angeordnet sind; aber die so aufgefundenen Kettenlängen sind mit dem üblichen C—C-Abstand von 1,5 Å und geradliniger Anordnung nicht in Einklang zu bringen. Betrachtet man hingegen die C—C-Anordnung in einer ebenen Zickzackkette, wobei die Atombindungen einen Winkel von 110° einschließen, dann ergibt sich sehr gute Übereinstimmung mit den röntgenographischen Befunden (Abb. 2). Der Abstand von einem C-Atom zum übernächsten beträgt hier 2,44 Å.

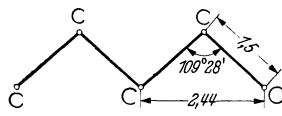


Abb. 2. Anordnung der C-Atome für eine ebene Zickzackkette.

Dieser Befund ist leicht an den üblichen Atommodellen einzusehen. Also auch hier gilt wieder streng die Tetraedersymmetrie des C-Atoms. Der Querschnitt einer solchen Paraffinkette beträgt etwa $18,5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$. Für den gegenseitigen Abstand der parallelen C—C-Ketten ergibt sich der Wert von ungefähr 4 Å.

Im gasförmigen Zustand werden durch die Möglichkeit freier Drehbarkeit die Verhältnisse komplizierter. Insbesondere die Untersuchungen von WIERL² mit Elektroneninterferenzen zeigen, daß zwar der normale

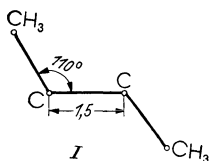


Abb. 3. n-Butan, Einschränkung der freien Drehbarkeit der CH₃-Gruppe.

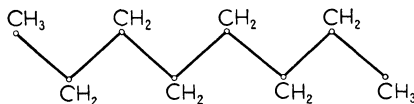
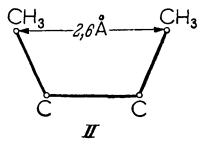


Abb. 4. n-Octan.

Tetraederwinkel weitgehend erhalten bleibt, aber die Starrheit der C—C-Kette im festen Zustand in eine freie Drehbarkeit innerhalb der Kette übergeht. Dabei wird sich bei kurzen Ketten, etwa dem Butan-

¹ Siehe hierzu die Darstellung von R. KREMANN: Zusammenhänge zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution, S. 27 ff. Dresden u. Leipzig: Verlag Th. Steinkopff. — Ferner H. MARK u. F. SCHOSSBERGER: Krystalstrukturbestimmung organischer Verbindungen. *Ergebn. exakt. Naturwiss.* **16**, 183 (1937).

² WIERL, R.: *Ann. Phys.* **8**, 521 (1931); **13**, 453 (1932).

molekül, aus energetischen Gründen überwiegend Stellung I und nicht II einstellen¹ (Abb. 3), während in längeren Ketten eine Beschränkung der Drehbarkeit der Endgruppen nicht mehr wesentlich in Erscheinung tritt (Abb. 4).

b) Schmelz- und Siedepunktregelmäßigkeiten.

Diese Aussagen über den molekularen Feinbau von Paraffinketten lassen auch eine sehr wahrscheinliche Deutung der Schmelz- und Siedepunktregelmäßigkeiten der homologen Reihen zu. Die Schmelzpunkte der Paraffine steigen mit zunehmendem Molekulargewicht langsam an. Die Differenzen der Schmelzpunkte zweier Glieder einer homologen Reihe werden dabei um so kleiner, je höher das Molekulargewicht ist. Aber bis zum 24. Glied findet man regelmäßig für die Stoffe mit einer ge-

Tabelle 2.

		Schmelzpunkte	Schmelzpunktsdifferenzen	
			1. Reihe	2. Reihe
Methan	CH ₄	— 184°		
Äthan	C ₂ H ₆	— 171,4°		
Propan	C ₃ H ₈	—		
Butan	C ₄ H ₁₀	— 135°		
Pentan	C ₅ H ₁₂	— 130,8°		
Hexan	C ₆ H ₁₄	— 93,7°		
Heptan	C ₇ H ₁₆	— 97°		
Octan	C ₈ H ₁₈	— 98,2°		
Nonan	C ₉ H ₂₀	— 51°	19,0°	
Decan	C ₁₀ H ₂₂	— 32°		5,5°
Undecan	C ₁₁ H ₂₄	— 26,5°	14,5°	
Dodecan	C ₁₂ H ₂₆	— 12°		5,8°
Tridecan	C ₁₃ H ₂₈	— 6,2°	11,2°	
Tetradecan	C ₁₄ H ₃₀	+ 5,0°		5,0°
Pentadecan	C ₁₅ H ₃₂	+ 10°	8,0°	
Hexadecan	C ₁₆ H ₃₄	+ 18°		4,5°
Heptadecan	C ₁₇ H ₃₆	+ 22,5°	5,5°	
Octadecan	C ₁₈ H ₃₈	+ 28°		4,0°
Nonadecan	C ₁₉ H ₄₀	+ 32°	5,0°	
Eikosan	C ₂₀ H ₄₂	+ 37°		3,4°
Heneikosan	C ₂₁ H ₄₄	+ 40,4°	4,0°	
Dokosan	C ₂₂ H ₄₆	+ 44,4°		3,3°
Trikosan	C ₂₃ H ₄₈	+ 47,7°	3,4°	
Tetrakosan	C ₂₄ H ₅₀	+ 51,1°		2,9°
Pentakosan	C ₂₅ H ₅₂	+ 54°		
⋮	⋮	⋮		
Hentriakontan	C ₃₁ H ₆₄	+ 68°		
Dotriakontan	C ₃₂ H ₆₆	+ 70°		
⋮	⋮	⋮		
Pentatriakontan	C ₃₅ H ₇₂	+ 75°		
⋮	⋮	⋮		
Pentakontan	C ₅₀ H ₁₀₂	91,9—92,3°		
⋮	⋮	⋮		
Hexakontan	C ₆₀ H ₁₂₂	98,5—99,3°		
⋮	⋮	⋮		
Heptakontan	C ₇₀ H ₁₄₂	105—105,5°		

¹ STUART: Molekülstruktur, S. 101.

raden Anzahl von C-Atomen eine größere Schmelzpunktdifferenz zweier aufeinanderfolgender Glieder als für die aus einer ungeraden Gesamtzahl von Kohlenstoffatomen aufgebauten Verbindungen. Die auf S. 12 stehende Tabelle 2 soll diese Verhältnisse darstellen.

Man findet mittels der röntgenographischen Untersuchungsmethode¹, daß bei den geradzahligen, monoklin krystallisierenden Verbindungen die Identitätsperioden mit dem Netzebenenabstand zusammenfallen, während bei den ungeradzahligen, rhombisch krystallisierenden Verbindungen die Identitätsperiode der doppelten Moleküllänge entspricht. Es läßt sich nun zeigen, daß bei der Aneinanderlagerung von geraden oder ungeraden Ketten aus Symmetriegründen (Ausbildung eines Symmetriezentrums) die geradzahligen Verbindungen ein Gitter von monokliner Symmetrie haben, in dem die Identitätsperiode gleich der Moleküllänge ist. Bei einer ungeraden C-Kette ist aus denselben Gründen eine rhombische Struktur möglich, in der, wie Abb. 5 zeigt, die Identitätsperiode aus 2 Molekülen aufgebaut ist.

Dieser Wechsel im Gittertypus, der seinen wahren Grund in dem tetraedrischen Bau des Kohlenstoffatoms hat, verursacht in einer homologen Reihe das Hin- und Herpendeln der Gitterenergie zwischen 2 Werten. So finden auch alle anderen Gittereigenschaften², wie z. B.

die Löslichkeit und insbesondere das Alternieren der Schmelzpunkte, in einer homologen Paraffinreihe eine sinngemäße Erklärung. Übrigens ist dieses Verhalten des Schmelzpunktes eine Eigenschaft, die auch bei zahlreichen Derivaten der Paraffine in den entsprechenden homologen Reihen wiederkehrt.

Liegt eine verzweigte C-Kette vor, so findet man sehr häufig einen im Vergleich zu dem unverzweigten Isomeren stark erniedrigten Schmelz- und Siedepunkt. Zum Verständnis dieser Erscheinungen führt ebenfalls die Betrachtung des räumlichen Aufbaus der Verbindungen; denn mit zunehmender Verzweigung können sie ein kugelsymmetrisches Molekül ausbilden. Im Gegensatz zu den langgestreckten Kettenmolekülen werden hier die Kräfte, die den Zusammenhalt der Moleküle im festen und im flüssigen Zustand bedingen, naturgemäß bei der Ausbildung der kleinstmöglichen Oberfläche — der Kugel — am kleinsten werden. Durch dieses Absinken der VAN DER WAALSSchen Kräfte wird die Energie ebenfalls kleiner, die man dem festen Stoff zuführen muß, um seinen Gitterverband zu zerstören (Schmelzpunkt) oder um die Moleküle aus der Flüssigkeit in den gasförmigen Zustand zu bringen (Siedepunkt). Schmelz- und Siedepunkt stark verzweigter Verbindungen müssen so beträchtlich niedriger sein als bei den ent-

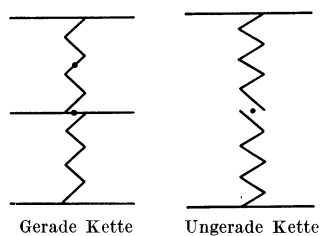
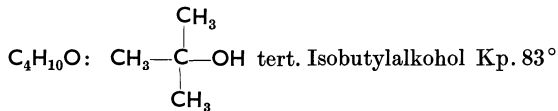
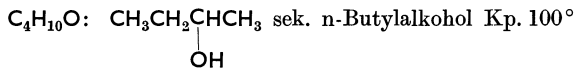
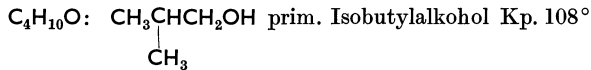
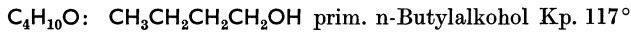
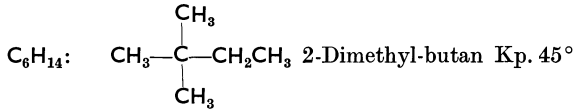
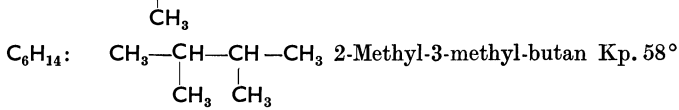
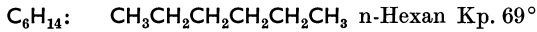


Abb. 5.

¹ MÜLLER, ALEX.: Pr. Roy. Soc. **124**, 317 (1929); vgl. auch K. FREUDENBERG: Lehrbuch der Stereochemie, S. 550. Wien: Verlag Deuticke 1933.

² Untersuchungen an Paraffineinkristallen siehe P. A. THIESSEN u. TH. SCHOON: Ph. Ch. B **36**, 216 (1937); dort weitere Schrifttumsangaben.

sprechenden unverzweigten Kettenisomeren. Hierfür sind im folgenden einige Beispiele gegeben:



3. Ringförmige Verknüpfung von Kohlenstoffatomen.

Neben der Verknüpfung von C-Atomen zu einer geradlinigen unverzweigten oder verzweigten Kette spielt die Verknüpfungsmöglichkeit zu ringförmigen Gebilden eine besondere Rolle.

Denken wir uns zunächst nur eine Kette von 2 CH_2 -Gruppen an ihren Enden miteinander verknüpft, so erhalten wir einen Zweiring, d. h. eine >C=C< -Doppelbindung vom Äthylentypus. Versucht man an einem Atommodell die beiden C-Atome doppelt miteinander zu verbinden, so ist ein beträchtlicher Energieaufwand nötig, um die normalerweise unter 110° zueinanderstehenden Bindungswinkel im Tetraeder so abzulenken, daß diese Verknüpfung ermöglicht wird. Mit anderen Worten: das derart hergestellte Atommodell besitzt eine sehr beträchtliche „Spannung“ und wird daher eine große Neigung haben, aus dem gespannten in den ungespannten Zustand überzugehen, was durch Aufhebung der Doppelbindung und Absättigung der beiden frei werdenden Bindungen mit anderen Atomen oder Atomgruppen möglich ist¹.

a) Spannungstheorie von BAEYER.

Führen wir dieses Ringbildungsexperiment mit einer aus drei, vier, fünf, sechs und mehr C-Atomen bestehenden Kette aus, so läßt sich leicht am Modell zeigen, daß die „Valenzwinkelablenkung“ und

¹ Näheres siehe in Kap. II, S. 86 ff.

damit die mechanische Spannung in unseren Molekülmodellen immer kleiner wird, bei dem 5-Ring ein Minimum erreicht und dann wieder allmählich beim Übergang zu höhergliedrigen Ringsystemen ansteigt, falls die C-Atome alicyclisch in einer Ebene gelagert sind. Diese Theorie der Ringbildung alicyclischer Stoffe, die letzten Endes den Energieinhalt der Verbindung mit der Tetraedersymmetrie des C-Atoms in Zusammenhang bringt, ist die von A. v. BAEYER¹ aufgestellte *Spannungstheorie*. Man muß also, um die Richtigkeit der Theorie beweisen zu können, nach einem Maß für den Energieinhalt dieser gespannten Ringsysteme suchen. Ein solches Maß, das man auf physikalischem Wege gewinnen kann, stellt die Verbrennungswärme dar. Wie sieht der Gang der Verbrennungswärmen mit steigender Ringgliederzahl aus?

Tabelle 3.

Anzahl der Ring C-Atome	2	3	4	5	6	7
Verbrennungswärme pro CH ₂ -Gruppe in kcal	170	168,5	165,5	159	158	158
Differenz gegen den Normalwert von 158 (aus gesättigter C-Kette)	12	10,5	7,5	1	0	0
Deformation des Bindungswinkels (immer ebene Lagerung aller C-Atome vorausgesetzt)	+54°44'	24°44'	9°44'	0°44'	-5°16'	-9°33'

In Übereinstimmung mit der BAEYERSchen Spannungstheorie wird die Verbrennungswärme je CH₂-Gruppe vom 3- bis zum 5-Ring kleiner. Sie ist aber beim 6-Ring noch etwas kleiner als beim 5-Ring und — dies ist das Entscheidende — beim 7-Ring konstant gleich der Verbrennungswärme des 6-Rings. Schon allein diese Tatsache genügt, um die BAEYERSche Spannungstheorie in ihrer ursprünglichen Form zu widerlegen. Beim 17-Ring wäre dann die gleiche Spannung wie beim 3-Ring erreicht, so daß die Existenzmöglichkeit noch höherer Ringsysteme zweifelhaft erscheinen muß².

b) Die Vorstellungen von SACHSE und MOHR.

Von SACHSE³ wurde die Hypothese aufgestellt, daß auch bei der Ringbildung die Tetraederlage des C-Atoms soweit wie möglich gewahrt bleibt. Man kann sich so für den 6-Ring ein Molekülmodell bauen, in dem die C-Atome ihre ursprünglichen Tetraederlagen beibehalten haben. Ein solches Molekülmodell zeigt aber, daß die Schwerpunkte der C-Atome nun *nicht* mehr wie bei den 5- oder noch kleingliedrigeren Ringen alle in *einer* Ebene liegen. Nur durch diese Aufgabe der *ebenen* Lagerung läßt sich das Molekül des 6-Ringes aus unverzerrten Tetraedern aufbauen.

¹ BAEYER, A. v.: B. **18**, 2277 (1885).

² Siehe hierzu W. HÜCKEL: Der gegenwärtige Stand der Spannungstheorie. Fortschr. Chem., Physik phys. Chem., herausgeg. v. EUCKEN **19**, 4 (1927). Verlag Bornträger — W. HÜCKEL: Theoretische Grundlagen d. org. Chemie. Bd. I, S. 58ff. Leipzig: Akadem. Verlags-Ges. 1934.

³ SACHSE: Ph. Ch. **10**, 203 (1892).

SACHSE zeigte weiter, daß dann beim Cyclohexan verschiedene spannungsfreie Formen denkbar sind, deren wichtigste als Wannens- und Sesselform bezeichnet werden (Abb. 6).

Beide Formen können durch Hinunterklappen des C-Atoms 4 unter gleichzeitiger Drehung der C-Atome 3 und 5 ineinander übergeführt werden, wobei vorübergehend eine geringe Spannung auftritt. Da dieses Herumklappen nach Ansicht von SACHSE nicht von selbst eintreten kann, sondern nur unter Wirkung energisch

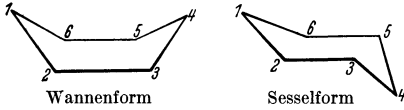


Abb. 6. Cyclohexan.

umlagernder Agenzien und intramolekular anziehender oder abstoßender Kräfte zwischen den an dem Ringsystem haftenden Atomen oder Atomgruppen, erhob SACHSE die Forderung, daß jedes Monoderivat des Cyclohexans in zwei raumisomeren Formen auftreten müßte. Alle bis in die Neuzeit durchgeführten Versuche zum Nachweis einer solchen Isomerie sind aber fehlgeschlagen. Man lehnte daher zunächst die Vorstellungen von SACHSE ab.

MOHR¹ wies nun darauf hin, daß die beim Herunterklappen auftretende Spannung außerordentlich klein sein muß, sehr wahrscheinlich kleiner als die in einem ebenen 6-Ring herrschende, an sich sehr geringe Spannung. Teilt man daher den C-Atomen eine gewisse Drehbarkeit im Cyclohexanmolekül zu, so darf das negative Ergebnis aller Versuche, isomere Monoderivate des Cyclohexans herzustellen, nicht überraschen. Weiterhin untersuchte MOHR die Frage, was für Möglichkeiten auftreten, wenn man ortho-, meta- und paraständige C-Atome des Cyclohexanmoleküls durch möglichst kurze, gesättigte C-Atomketten miteinander verbindet. Der Modellversuch zeigt, daß es z. B. bei der o-Verknüpfung zwei raumisomere *Dekahydronaphthaline* geben muß. Die Schwerpunkte der C-Atome liegen nicht mehr in einer Ebene, das Tetraeder bleibt erhalten, und die Modelle zeigen keine merkliche Spannung.

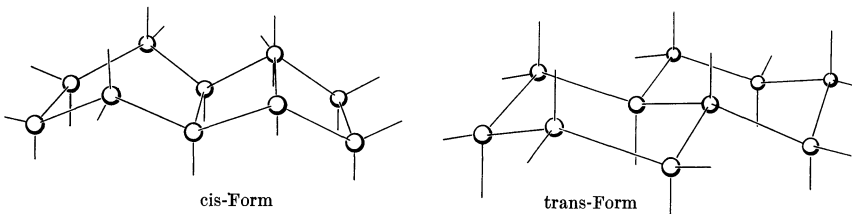


Abb. 7. Kohlenstoffgerüst der raumisomeren Dekaline.

Im Gegensatz zu den Cyclohexanformen SACHSES ist die Drehbarkeit (das Herumklappen der Wannens- in die Sesselform und umgekehrt) im Fall der Dekaline durch den angegliederten Ring aufgehoben. Es ist also vorauszusehen, daß bei Richtigkeit der SACHSE-MOHRschen Vorstellungen raumisomere Dekaline isolierbar sein sollten. Diese

¹ MOHR: J. pr. (2) 98, 322 (1918).

Verbindungen und eine Reihe anderer Stoffe des gleichen Bautyps sind in der Tat von W. HÜCKEL¹ aufgefunden worden. Damit ist der sichere experimentelle Beweis für die Richtigkeit der SACHSE-MOHRschen Theorie erbracht worden. In ihrer ursprünglichen Form läßt sich somit die BAEYERsche Spannungstheorie nicht aufrechterhalten. Der Aufbau höhergliedriger Ringsysteme vom 6-Ring an aufwärts erfolgt unter weitestgehender Erhaltung der Tetraedersymmetrie und Bildung *nichtebener*, möglichst *spannungsfreier* Systeme. Das dem C-Atom innewohnende Symmetriestreben ist daher letzten Endes der Ausdruck für den räumlichen Aufbau alicyclischer Verbindungen.

Doch kehren wir zu den einfacheren, kleingliedrigen Ringsystemen zurück. Der 2-Ring, als den man formal die Doppelbindung ansehen kann, birgt eine Reihe von Besonderheiten in sich, so daß wir ihn erst später eingehend besprechen wollen (vgl. Kap. II, S. 86ff.).

Der 3- und 4-Ring, das *Cyclopropan* und *Cyclobutan*, müssen nach den Modellvorstellungen eine beträchtliche Spannung besitzen.

Die Bindungswinkel der C-Atome betragen etwa 60° im 3-Ring, 90° im 4-Ring, die Abweichung aus der normalen Tetraederlage der C-Atome ist also recht beträchtlich. Dementsprechend läßt sich der 3-Ring z. B. durch katalytische Hydrierung zum Propan² aufspalten: bei 5- oder höhergliedrigen Ringsystemen sind analoge Aufspaltungen nicht mehr möglich. Sehr auffallend ist allerdings die verschiedene Beständigkeit substituierter 3-Ringsysteme, eine Erscheinung, die wir auch bei dem 4-Ring wieder antreffen. Es fragt sich daher, ob man die

ursprünglich für eine mit vier gleichen Substituenten, etwa $\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$ geschaffene Hypothese der regulär tetraedrischen Lage des C-Atoms so verändern muß, daß in Verbindungen des Typus $\begin{array}{c} \text{H} & & \text{C} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{C} \end{array}$ die Winkel α und β nicht mehr gleich 109° 28' sind. Man könnte sich denken, daß die Belastung zweier Bindungen mit großen raumerfüllenden Substituenten den Winkel β auseinanderspreizt und dementsprechend den Winkel α zusammendrückt. Englische Forscher, vor allem THORPE und INGOLD³, haben eine Reihe von Versuchen zur Stützung ihrer „Valenzwinkeldeformations“-Hypothese gemacht. Da jedoch die meisten dieser Versuche keinen völlig zuverlässigen Rückschluß gestatten, sei hierauf nicht näher eingegangen. Zweifellos besteht eine gegenseitige Beeinflussung von Substituenten gerade in solchen kleinen Ringsystemen wie dem 3- und 4-Ring. Bei dem Fehlen sicherer thermochemischer

¹ HÜCKEL, W.: A. **441**, 1 (1925); **451**, 109 (1926); vgl. auch W. HÜCKEL: Spannungstheorie, S. 38—46. Fortschr. Chem., Physik physik. Chem. **19** (1928).

² WILLSTÄTTER u. BRUCE: B. **40**, 4459 (1907). — Nach einer Privatmitteilung von H. STUART dürfte das Cyclopropan ein anderes Valenzwinkelgerüst besitzen, so daß man hier nicht von einem auf Spannung beanspruchten Valenzwinkel sprechen kann. Nimmt man nämlich, was physikalisch begründet ist, eine Deformationsenergie an, die quadratisch mit der Spreizung verläuft, so würde man hier Beträge finden, die die beobachteten um ein Mehrfaches übersteigen.

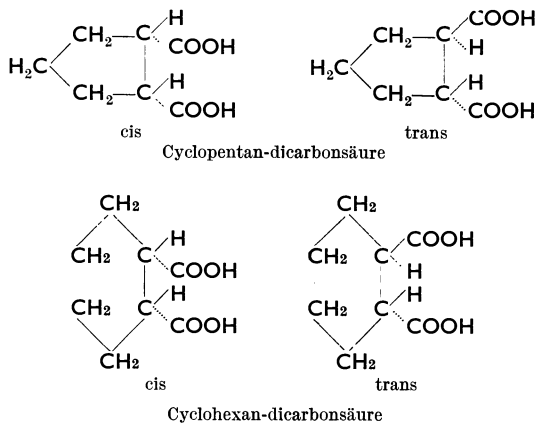
³ THORPE u. INGOLD: Soc. **107**, 1081 (1915); **115**, 322 (1919); **1923**, 3140; **1928**, 1318 — J. Soc. chem. Ind. **50**, 464 (1931).

Messungen muß man aber allen Erklärungsversuchen sehr kritisch gegenüberstehen und die Beantwortung dieser Frage vorläufig noch offen lassen¹. Wie aus der Existenz einer Reihe von Naturstoffen mit 3- und 4-Ringsystemen hervorgeht, wird man aber doch mit der Möglichkeit rechnen müssen, daß gelegentlich auch Stoffe mit einer von der Tetraedersymmetrie abweichenden Molekularkonfiguration einen annähernd normalen Energieinhalt besitzen können.

Für das 5-Ringsystem, den *Cyclopentanring*, sind die stereochemischen Vorstellungen des ebenen, fast ungespannten Baues aus annähernd regulären C-Tetraedern in Übereinstimmung mit dem chemischen Verhalten. Besonderheiten treten erst wieder beim Übergang zum 6-Ringsystem, dem Cyclohexan, und höhergliedrigen Ringen zutage.

Entsprechend den SACHSE-MOHRschen Modellvorstellungen ist der *Cyclohexanring* nicht eben, dafür aber völlig spannungsfrei aufgebaut. Wegen der Nichtexistenz zweier isomerer Monoderivate ist eine gewisse Beweglichkeit des Cyclohexanmoleküls im Sinne der MOHRschen Anschauung, auf die schon weiter oben hingewiesen wurde, anzunehmen.

Diese Beweglichkeit des Cyclohexanmoleküls muß zur Folge haben, daß in Nachbarschaft stehende Substituenten (*cis*-Lagerung) sich weiter voneinander entfernen, entgegengesetzt stehende Substituenten (*trans*-Lagerung) sich einander nähern können. Noch stärker ist dies bei den 7- und höhergliedrigen Ringen ausgeprägt. Da nun in dem ebenen Cyclopentansystem *cis*- und *trans*-ständige Substituenten fest zueinander gelagert sind, wird man mit gewissen Unterschieden im chemischen Verhalten von solchen isomeren Verbindungen beim 5-, 6- und 7-Ring rechnen können.

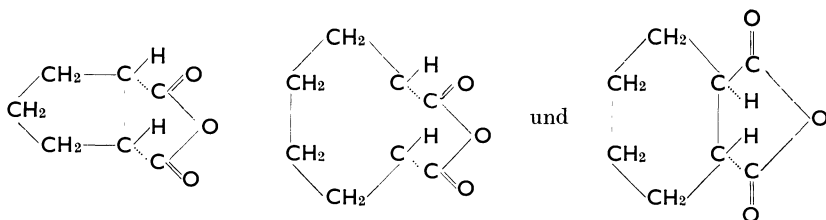


So bildet sich z. B. aus der *cis*-Cyclopentan-1, 2-dicarbonsäure leicht ein Anhydrid², während aus der entsprechenden *trans*-Form kein

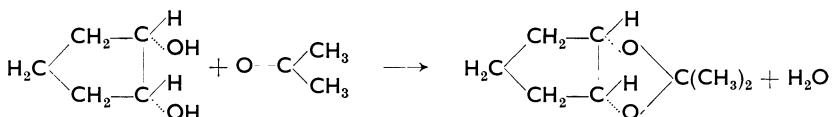
¹ Vgl. W. HÜCKEL: Grundlagen: Zit. S. 15.

² BAEYER, A.: A. **258**, 217 (1890).

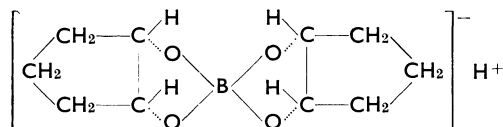
Anhydrid zu erhalten ist. Dagegen erhält man aus der cis- und trans-Cyclohexan-1, 2-dicarbonsäure in beiden Fällen ein normales Anhydrid.



Andere Reaktionen sind insbesondere von BOESEKEN¹ und seinen Mitarbeitern untersucht worden. Sie beruhen auf der Überlegung, daß die Angliederung eines ebenen 5-Ringes vor allem bei solchen orthoständigen Gruppen leicht möglich sein wird, in denen die hierzu nötige Stellung schon im Molekül vorgebildet ist. Das Cyclopentan-1, 2-cis-diol bildet daher sehr leicht mit Aceton ein Acetal:



während das Cyclopentan-1, 2-trans-diol mit Aceton keine Verbindung liefert. Ganz entsprechend verhalten sich die isomeren cis- und trans-Cyclohexan-1, 2-diole, während vom 7-Ring wegen der erhöhten Beweglichkeit des Ringsystems beide Isomeren, die cis- und die trans-1, 2-Diolverbindung ein Acetal liefern können. Auch die Erhöhung der Leitfähigkeit von Borsäure durch Bildung von gut leitenden Borsäurekomplexen, z. B. der nachstehenden Verbindung



hat man zur Sicherung dieser Raumvorstellungen erfolgreich herangezogen.

e) Hochgliedrige Ringe.

Wie ist nun der räumliche Aufbau von *höher als 7-gliedrigen Ringsystemen* zu denken²?

In Übereinstimmung mit den von SACHSE-MOHR geschaffenen Vorstellungen vom nichtebenen, spannungsfreien Bau höhergliedriger Ringsysteme gelang RUZICKA³ die Darstellung von cyclischen Poly-

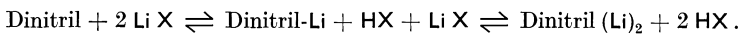
¹ BOESEKEN: B. **46**, 2612 (1913); **55**, 3758 (1922). Weiteres Schrifttum bei W. HÜCKEL: Zit. S. 15, Bd. I, S. 67 Anm. 2.

² Vgl. den zusammenfassenden Vortrag von ADOLF MÜLLER: Österr. Chemiker-Ztg. **41**, 89 (1938).

³ RUZICKA: Helv. **9**, 499 (1926); **11**, 496 (1928); **13**, 1152 (1930); **16**, 493 (1933). Vgl. auch FREUNDLICH u. SALOMON: B. **66**, 355 (1933). — STOLL, M., u. G. STOLL-COMTE: Helv. **13**, 1185 (1930).

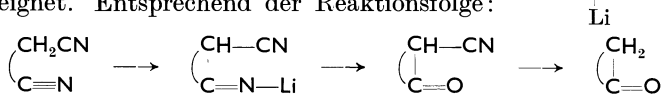
methylenketonen bis zum 33-gliedrigen Ring (Abb. 9, S. 22). Die Methode zur Herstellung dieser hochgliedrigen Ringsysteme besteht in der trockenen Destillation von Thor- oder Cersalzen von Paraffindicarbonsäuren, wobei aber die hochgliedrigen Ringe in nur verhältnismäßig geringen Ausbeuten (1%) erhalten wurden.

Eine wesentliche Verbesserung der Arbeitsmethodik zur Herstellung hochgliedriger Ringsysteme gelang K. ZIEGLER¹ durch Anwendung des RUGGLI²-ZIEGLERSchen Verdünnungsprinzips. Zur Darstellung dieser Ringverbindungen wurde die DIECKMANNsche Esterkondensation herangezogen mit der Veränderung, daß nicht Ester, sondern Dinitrile der innermolekularen Kondensation zugeführt werden. Um die Reaktion im homogenen System durchführen zu können, wird eine metallorganische, lösliche Verbindung als Kondensationsmittel benutzt. Beim Zusammengeben der Komponenten in streng äquivalenten Mengen spielen sich folgende Reaktionen ab:

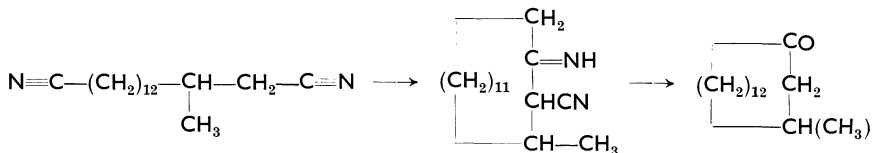


Die Lage dieses doppelten Gleichgewichts hängt außer von den „Aciditätsunterschieden“ von HX und dem Nitril im wesentlichen von dem Verhältnis der Konzentrationen: $\frac{[\text{HX}]}{[\text{Li X}]}$ ab. Sorgt man durch gehörige Verdünnung dafür, daß die Gesamtkonzentration an Dinitril klein genug ist und daß durch geeignete Wahl des cyclisierenden Reagens auch die Konzentration des entstehenden Metallderivats sehr gering ist, dann wird das gebildete Dinitril-Li dauernd durch innermolekularen Ringschluß aus dem Gleichgewicht entfernt und die Ausgangskomponente praktisch vollständig zum Ring geschlossen.

Als cyclisierendes Reagens erwies sich die Lithiumverbindung von sekundären aliphatisch-aromatischen Aminen, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}-\text{C}_2\text{H}_5$, als sehr geeignet. Entsprechend der Reaktionsfolge:



gelang z. B. die Synthese des Cycloheptadecanons in einer Ausbeute von fast 70%³. Auch die Darstellung des racem. Muskons, des Moschusduftstoffes, gelang K. ZIEGLER⁴ auf gleichem Wege.



Die graphische Darstellung⁵ der erzielten Ausbeuten bei den unter vergleichbaren Bedingungen vorgenommenen Cyclisierungsreaktionen

¹ ZIEGLER, K.: A. **504**, 99 (1933).

² RUGGLI: A. **392**, 92 (1912); **399**, 174 (1913); **412**, 1 (1917).

³ ZIEGLER, K.: A. **511**, 1 (1934).

⁴ ZIEGLER, K.: A. **512**, 164 (1934).

⁵ ZIEGLER, K., u. R. AURNHAMMER: A. **513**, 43 (1934). — ZIEGLER, K., u. W. HECHELHAMMER: A. **528**, 114 (1937).

von Dinitrilen mit steigender Zahl der Kohlenstoffatome zeigt, daß zunächst vom 8- zum 9-Ring ein starker Abfall in den Ausbeuten eintritt (vgl. Abb. 9). Vom 12- zum 14-Ring steigen die Ausbeuten wieder erheblich an und erreichen beim 25-Ring ein neues, aber flaches Minimum, dem sich ein wenig ausgeprägtes Maximum beim 28-gliedrigen Ring anschließt. Gleichzeitig ist aus der Kurve ersichtlich, daß die ungeradzahigen Ringe in ihrer Bildung benachteiligt sind.

Besonders auffällig ist die sehr stark verminderte Ausbeute bei der Bildung des 9-, 10- und 11-Ringes. Nach M. STOLL und G. STOLL-COMTE ist dieses Minimum der Bildungstendenz cyclischer Systeme eine Folge der Anhäufung vieler Methylen-Gruppen auf einem verhältnismäßig kleinen Raum. Wie

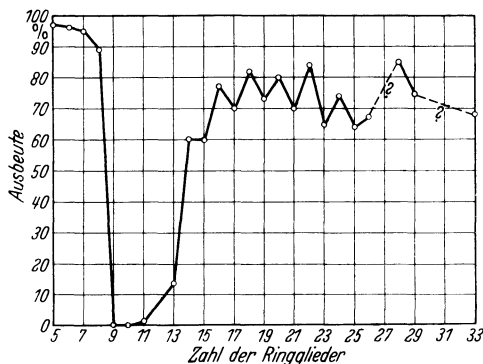


Abb. 8. Ausbeute an alicyclischen Verbindungen bei Ringschlußreaktionen aliphatischer Dinitrile nach K. ZIEGLER.

man am Modell sieht, reichen die „Valenzen“ der C-Atome bei der Ring-erweiterung vom 6-Ring an immer mehr ins Ringinnere hinein, so daß der den H-Atomen zur Verfügung stehende Raum zu klein wird. So kommt es zu einer Art Kompression des inneren Teils des Moleküls und damit zu einer erschwerten Ringbildung, die erst jenseits des Bildungs-minimums, also von 12-Ring an, wieder aufgehoben wird.

Nach neueren Untersuchungen von RUZICKA und GIACONELLO¹ ergibt sich als wahrscheinlichstes Modell der geradzahigen vielgliedrigen Ringe eine Anordnung, bei der die beiden Hälften eines 6-Rings untereinander durch zwei annähernd parallele Ketten von CH_2 -Gruppen verbunden sind. Dementsprechend wird als Modell der ungeradzahigen Ringe die parallele Verknüpfung zweier CH_2 -Ketten durch die beiden „Hälften“ eines 5-Rings angesehen. Dabei wird angenommen, daß die Abstände zwischen den gegenüberliegenden Teilen eines Ringes kleiner sind als die VAN DER WAALSSchen Abstände.

Für die Auffassung dieser hochgliedrigen Polymethylenringe als eine „Paraffindoppelkette“ lassen sich nach K. ZIEGLER² auch die Schmelzpunkte der Polymethylenketone heranziehen (Abb. 9 aus A. 528, 125). Abgesehen von den äußerst starken Schwankungen, die zwischen dem 8- und 13-Ring liegen und darauf hinweisen, daß hier verschiedene Einflüsse den Schmelzpunkt bestimmen, folgt vom 13-Ring an ein ziemlich stetiger Kurventeil. Vom 26-Ring beginnt plötzlich die aus der Reihe homologer Paraffine bekannte Oszillation der Schmelzpunkte. Ganz ähnliche Verhältnisse zeigen die molaren Gefrierpunkts-erniedrigungen in Abhängigkeit von der Ringgliederzahl. Offenbar

¹ RUZICKA u. GIACONELLO: Helv. **20**, 548 (1937).

² ZIEGLER, K., u. R. AURNHAMMER: Zit. S. 20.

setzt vom C_{26} - bzw. C_{28} -Ring die Ausbildung der Paraffindoppelketten ein, gefolgt von den diesem Gittertyp entsprechenden Erscheinungen.

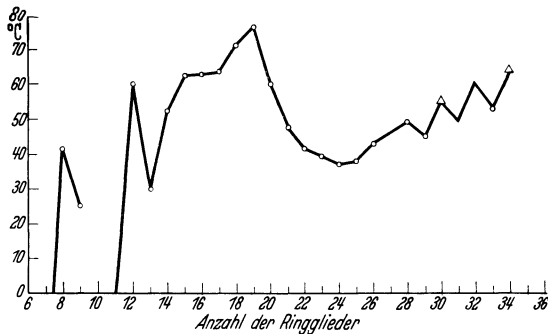
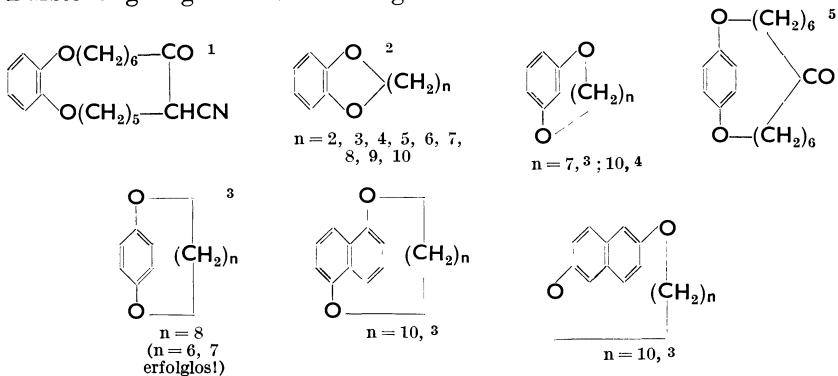
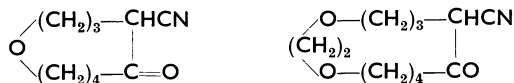


Abb. 9. Schmelzpunkte der Polymethylenketone.

Das RUGGLI-ZIEGLERSche Verdünnungsprinzip zur Herstellung großer Ringe hat sich auch zur Darstellung von *meta*- und *para*-Ringschlüssen an *Benzol*- und *Naphtalinderivaten* bewährt. So gelang die Darstellung folgender Verbindungen:



sowie von O-Analogen der Cyclopolymethylene⁶:



Aus den Ergebnissen der *meta*- und *para*-Ringschlüsse an Cyclopolymethylenbenzolen läßt sich der Schluß ziehen, daß die äußere Brücke

¹ ZIEGLER, K., u. A. LÜTTRINGHAUS: A. **511**, 1 (1934).

² Ein ähnlich ausgeprägtes Ausbeuteminimum wie bei den cyclischen Ketonen existiert hier nicht.

³ LÜTTRINGHAUS, A.: A. **528**, 181 (1937).

⁴ LÜTTRINGHAUS, A., u. K. ZIEGLER: A. **528**, 155 (1937).

⁵ ZIEGLER, K., u. A. LÜTTRINGHAUS: A. **511**, 4 (1934).

⁶ Der Vergleich der Ausbeuten für C- und O-Ringe ergibt für den 10-Ring $C_{10}:O_{10} = 1:10$, beim 13-Ring $C_{13}:O_{13} = 12:70 \sim 1:6$; vgl. K. ZIEGLER, u. H. HOLL: A. **528**, 143 (1937).

unter Zugrundelegung der aus anderen Versuchen ermittelten Atomabstände und mit einem Winkel am Sauerstoffatom von 110° eine überschüssige Länge von etwa 2 \AA haben muß, damit ein erfolgreicher intramolekularer Ringschluß stattfinden kann. In dieser Vorstellung steckt weiterhin die aus allen bekannten Tatsachen folgende Annahme einer starren bzw. leicht gewellten Form des Benzolkerns. Auch das Naphtalinsystem ist praktisch als eben anzusehen¹.

Von A. LÜTTRINGHAUS² wurde das Ringschlußprinzip weiterhin auf das Diphenyl- sowie Diphenylmethan-System übertragen. Dabei zeigte es sich, daß aus dem Monobromdecyläther des p-Diphenols nach der $C_5H_{11}OH$ -Pottasche-Methode keine Spur eines cyclischen Dekamethylenäthers entstand. Dagegen gelang die Synthese eines Dioxydiphenylmethan-dekamethylens, ja sogar eines gleichen Rings mit nur 7 CH_2 -Gruppen. Daraus folgt eine Starrheit des Diphenylsystems, da die zu überbrückende Entfernung $10,7 \text{ \AA}$ beträgt, zu der nach dem Vorangehenden noch etwa 2 \AA hinzutreten müssen, um den Ringschluß verwirklichen zu lassen. Im ganzen sind also $12,7 \text{ \AA}$ zu überbrücken, wozu eine Brücke von 10 Gliedern mit $11,2 \text{ \AA}$ Gesamtlänge nicht ausreicht. Schließlich wurden noch Verbindungen des Diphenyläthers bzw. -thioäthers zu großen Ringen geschlossen³, z. B.



Bei der Cyclisierung der Diphenylätherverbindung ergab sich, daß der Octamethylenäther nicht mehr zu erhalten war und die Ausbeute des Dekamethylenäthers gegenüber vergleichbaren Versuchen am Diphenylmethansystem sehr stark absank. Die Ausbeuteergebnisse lassen vermuten, daß der Valenzwinkel am Sauerstoff bei diesen Verbindungen größer ist als der Winkel an der „zentralen“ Methylengruppe der analog gebauten Diphenylmethanverbindung. Da der Valenzwinkel des Sauerstoffatoms im Wasser 105° beträgt, kann demnach dieser Winkel durch geeignete Substituenten wesentlich stärker gespreizt werden als der Winkel am 4-bindigen C-Atom. Weitere quantitative Aussagen sind nicht aus diesen Versuchen zu ziehen, da die durch Ringschluß festgelegten Formen auch solche sein können, die von der normalen Mittellage der offenen Verbindungen merklich abweichen. Bei den Thioäthern liegen die Verhältnisse ähnlich

Tabelle 4.

	6	7	8	10-Ring	
O	0	—	0	36	} Ausbeuten in Prozent
CH_2 . . .	—	5	27	68	
S	0	—	16	51	

¹ LÜTTRINGHAUS, A.: A. **528**, 181 (1937).

² LÜTTRINGHAUS, A.: A. **528**, 211 (1937).

³ LÜTTRINGHAUS, A.: A. **528**, 223 (1937).

⁴ LÜTTRINGHAUS, A.: B. **72**, 887 (1939).

wie bei den Diphenylmethanringen; die Winkel am Kohlenstoff und Schwefel sind nahezu gleich (vgl. Tab. 4).

Durch röntgenographische Untersuchung des besonders gut kristallisierenden 4, 4'-Dioxy-diphenylsulfid-dekamethylenäthers gelang es R. KOHLHAAS und A. LÜTTRINGHAUS¹ den Winkel am Schwefelatom zu $112,4 \pm 1,5^\circ$ zu ermitteln. Der gegenüber dem Winkel am S-Atom im H_2S (92°) zutage tretende Unterschied läßt sich überwiegend auf die verschiedenen Wirkungsradien der Substituenten am S-Atom zurückführen. Mit diesem sicher festgelegten Winkel am S-Atom des großen Ringes kann man unter Benutzung der Ausbeuten in Abhängigkeit von der Ringgröße weiterhin schließen, daß der Winkel am zentralen C-Atom der analog aufgebauten großen Ringe $\sim 110^\circ \pm 3^\circ$, der am O-Atom dagegen $129^\circ \pm 4^\circ$ beträgt².

Die Abhängigkeit der Winkelspreizung von der Größe der Substituenten ergibt auch der Vergleich folgender Daten:

O-Winkel in Wasser	105°
O-Winkel in $(CH_3)_2O$	$111 \pm 2^\circ$

Im Gegensatz zum C-Atom sind also die Valenzwinkel des O- und S-Atoms nicht konstant. Als eine mögliche Ursache hierfür kann man die Anwesenheit von ungebundenen, einsamen π -Elektronenpaaren in den O- und S-Atomen ansehen, die zu einer elektromeren Verschiebung (Mesomerie, vgl. später Kap. II, S. 88) und damit Streckung der Valenzwinkel Anlaß geben³. Für die Richtigkeit dieser Annahme spricht die neuerdings von LÜTTRINGHAUS aufgefundene Tatsache⁴, daß im 4,4'-Dioxydiphenylsulfon der Winkel am S-Atom der Sulfongruppe nur $\sim 75^\circ$ beträgt. Hier ist infolge der Festlegung der einsamen Elektronenpaare des Schwefels durch die O-Atome keine Mesomeriemöglichkeit gegeben. Sie tritt dagegen beim 4,4'-Dioxybenzophenon erneut auf. Damit stimmt überein, daß hier die Verknüpfung der phenolischen Hydroxyle erst durch eine $(CH_2)_{12}$ -Kette möglich ist. Der Winkel am C-Atom der CO-Gruppe ist noch größer als der des O-Atoms und beträgt etwa $135\text{—}140^\circ$. Das entsprechende C-Dimethyl-diphenylmethanderivat verhält sich dagegen normal. Die Valenzwinkel werden demnach sowohl durch Mesomeriemöglichkeiten als auch durch abstoßende Kräfte der Substituenten untereinander bestimmt.

Zusammenfassend kann man sagen, daß Ringbildungstendenz nichts mit der Beständigkeit oder Unbeständigkeit der entstehenden Ringe zu tun hat. Manche der vorgenannten Ringe bilden sich nur sehr schwierig. Werden sie einmal gebildet, so sind sie sehr beständig⁵.

¹ KOHLHAAS, R., u. A. LÜTTRINGHAUS: B. **72**, 887, 897, 907 (1939).

² COOP, E., u. L. E. SUTTON: Soc. **1938**, 1869 bestimmen aus Messungen des Dipolmomentes den O-Winkel in Diphenyläthern zu $124^\circ \pm 5^\circ$ (in Dampfform: $128^\circ \pm 4^\circ$).

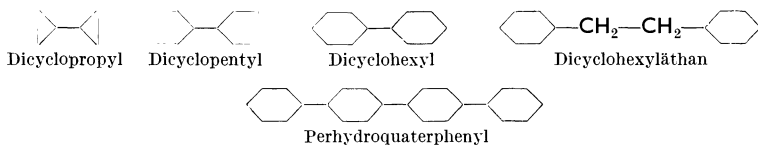
³ EISTERT: Buch, S. 100.

⁴ LÜTTRINGHAUS, A.: Ang. Chem. **52**, 513 (1939).

⁵ Über die relative Geschwindigkeit bei Ringschlußreaktionen vgl. G. SALOMON: Trans. Faraday Soc. **34**, 1311 (1938).

Findet ein Ringschluß statt, dann muß erst einmal die zum Ringschluß günstigste Form hergestellt werden und durch geeignete Versuchsbedingungen eine intermolekulare oder eine andere Ausweichreaktion ausgeschaltet sein. Ist der entstehende Ring gespannt, dann muß weiterhin Energie aufgewandt werden, um die Abweichung aus der tetraedriscen Normallage — bei C-Ringen — herzustellen. Schließlich muß noch eine genügende Aktivierungsenergie in das Molekül hineingebracht werden, um die Reaktion eintreten zu lassen. Da ferner bei den großen Ringen die Polymethylenkette die verschiedenartigsten Formen annehmen kann, läßt sich auch nicht aus der Leichtigkeit der Ringbildung auf etwaige Unterschiede in der Spannung der entstehenden Ringsysteme schließen. Bei der Bildung eines Ringes findet demnach ein Zusammenwirken der verschiedensten Faktoren statt, deren Kenntnis im einzelnen heute noch nicht vorhanden ist. Abgesehen davon lassen sich aber, wie die Untersuchungen von LÜTTRINGHAUS zeigen, auch aus chemischen Methoden wichtige Erkenntnisse über die Stabilität und Größe der „Valenzwinkel“ verschiedener Atome ermitteln (vgl. hierzu später S. 76).

Bisher haben wir nur die Verknüpfung von C-Atomen zu *langgliedrigen, gestreckten oder verzweigten Ketten* und die Bildung *klein- und vielgliedriger Ringsysteme* unter dem Gesichtspunkt der Tetraederttheorie des C-Atoms behandelt. Man kennt aber auch zahlreiche Derivate der *Kombination beider Bindungstypen*, etwa Stoffe, denen folgende Formeln zukommen:



Grundsätzlich neuen Erscheinungen begegnen wir hier nicht. Das perhydrierte Quaterphenyl ist noch wenig untersucht. Die Beweglichkeit der Ring„kette“ läßt unter geeigneten Bedingungen auch hier einen Ringschluß von in p,p'-Stellung stehenden Gruppen als möglich erscheinen. Man würde dann große Ringe erhalten, deren Glieder aus kleinen Ringen aufgebaut sind¹. Ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften dürften den Vergleich mit den bekannten Daten hochgliedriger Ringe und langgestreckter Ketten recht reizvoll gestalten.

d) Bi- und polycyclische Systeme.

Zu neuen Erkenntnissen führt die Angliederung einer kurzen —C—C-Kette in die ortho-, meta- oder para-Stellung eines cyclischen Gebildes.

Den wichtigsten Fall dieses Verbindungstypus, die Orthoverknüpfung einer —CH₂—CH₂-Kette an das Cyclohexan, die zum Dekalin führt, haben wir bei der Besprechung der Vorstellungen von SACHSE und MOHR schon vorweggenommen. Stellte doch die Existenz dieser

¹ Auf diese Möglichkeit hat zuerst J. v. BRAUN, B. **66**, 1473 (1933) aufmerksam gemacht.

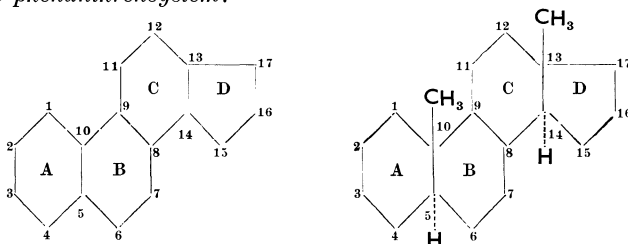
Verbindung den überzeugenden Beweis für die Richtigkeit der SACHSE-MOHR'Schen Anschauungen dar. In diesen bicyclischen Systemen sind auf Grund der Modellbetrachtungen recht feine Unterschiede in der Spannung der Ringsysteme zu erwarten, die sich in der Verbrennungswärme zu erkennen geben können. Wie groß sind *nun* die Unterschiede in der Verbrennungswärme isomerer Dekaline? ROTH hat die von HÜCKEL dargestellten, reinen Stoffe gemessen und folgende Werte gefunden:

Tabelle 5.

cis-Dekalin	1499,9 Cal/Mol ^{1 2}
trans-Dekalin	1495,2 Cal/Mol
cis-Dekalon	1402,3 Cal/Mol
trans-Dekalon	1400,1 Cal/Mol

Modellmäßig zeigen weder trans- noch cis-Dekalin eine merkliche Spannung. Daher überraschen die Unterschiede in den Verbrennungswärmen der isomeren Kohlenwasserstoffe. Wie schon früher auseinandergesetzt wurde, kommt in den Modellen die gegenseitige Beeinflussung nicht benachbarter Atome, die zweifellos vorhanden ist und eine Erhöhung des innermolekularen Potentials bewirkt, nicht zum Ausdruck. Da andererseits die Differenz der Verbrennungswärmen der isomeren Ketone recht klein ist, darf man aus diesen Unterschieden noch keine Schlüsse über das Vorhandensein einer Spannung im cis-Dekalin ziehen. Auch bei dem cis- und trans-Hydrindan und Hydrindanon, deren Ringsysteme bei der trans-Angliederung des 5-Rings eine schwache Spannung aufweisen, ist zwar ein kleiner Unterschied in den Verbrennungswärmen bekannt, die Spannung kommt aber über die innermolekularen Wirkungen hinaus noch nicht zum Ausdruck.

An *polycyclischen Systemen* sind quantitative Erfahrungen noch nicht gesammelt worden. Hier interessiert besonders das vielen, sehr wichtigen Naturstoffen, den Steroiden, zugrunde liegende *Cyclopentano-perhydro-phenanthrensystem*:



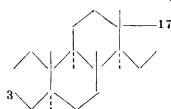
Die dreimalige Ringverknüpfung bedingt eine große Zahl von Stereoisomeren³. Ring A läßt sich mit Ring B auf zweierlei Weisen verbinden, entweder wie im cis- oder im trans-Dekalin. Da aber die beiden C-Atome 5 und 10 verschiedene Atome bzw. Atomgruppen

¹ Konfigurationsbeweis: HÜCKEL, W., u. FRIEDRICH: A. **451**, 132 (1926).

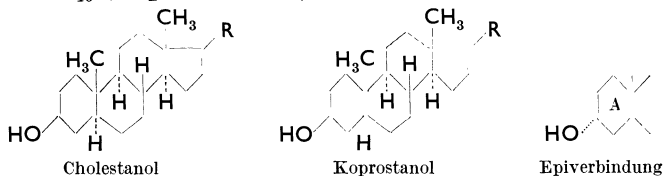
² ROTH u. LASSÉ: A. **441**, 48 (1925). — HÜCKEL, W.: **451**, 117, 131 (1926).

³ LETTRÉ, H., u. H. H. INHOFFEN: Sterine, Gallensäuren und verwandte Naturstoffe. Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge, N. F. H. **29**, 83ff. (1936). Stuttgart: Verlag Ferd. Enke.

tragen (in 10-Stellung eine CH_3 -Gruppe, 5-Stellung ein H-Atom), sind 4 Möglichkeiten der Ringverknüpfung gegeben. Um einen Bezugspunkt zu haben, legt man die Stellung der CH_3 -Gruppe am C_{10} -Atom willkürlich in der Art fest, daß sie aus der Projektion der Ringe auf die Papierebene herausragt (ausgezogener Verbindungsstrich). Dementsprechend markiert man alle anderen Substituenten mit gleicher räumlicher Anordnung. Es kommt nun darauf an, bei der Verknüpfung der Ringe A und B die Lage des H-Atoms relativ zur Lage der CH_3 -Gruppe festzulegen. Es hat sich gezeigt, daß alle in der Natur aufgefundenen und aus Naturstoffen durch chemische Umwandlungen hergestellten Stoffe von 2 Typen stereoisomerer Ringsysteme ableitbar sind, dem *Cholestan*, das eine trans-, und dem *Koprostan*, das eine cis-Stellung der CH_3 -Gruppe am C_{10} und des H-Atoms am C_5 , den Verknüpfungsstellen der Ringe A und B, enthält. Durch die Verknüpfung der Ringe B und C an den Kohlenstoffatomen C_8 und C_9 können nun wieder 4 Formen entstehen, 2 cis- und 2 trans-Formen. Sehr wahrscheinlich liegt in den natürlich vorkommenden Sterinen eine trans-Verknüpfung zugleich mit einer trans-Stellung des H-Atoms am C_9 zur C_{10} - CH_3 -Gruppe vor, eine Anschauung, zu der auch RUZICKA aus Modellbetrachtungen am Ergosterin geleitet wird. Auch die letzte Ringverknüpfung C-D erfolgt vermutlich in trans-Stellung, d. h. also, daß die CH_3 -Gruppe am C_{13} und das H-Atom am C_{14} in trans-Stellung zueinander stehen. Eine weitergehende Aussage über die Stellung zu dem Bezugspunkt, dem Methyl am C_{10} , kann zur Zeit noch nicht gegeben werden, ebenso wenig wie sichere Aussagen über den Ring D möglich sind.



In zahlreichen Verbindungen kommt durch die Anwesenheit von Gruppen an der 3- und 17-Stellung noch eine weitere Komplikation der räumlich möglichen Anordnungen hinzu. Die durch verschiedene Lagerung einer Gruppe in 3-Stellung relativ zum Bezugspunkt, dem CH_3 des C_{10} , hervorgebrachten Stereoisomeren werden als *Epiverbindungen* bezeichnet. So stehen im *Cholestanol* die beiden Gruppen OH und CH_3 am C_3 und C_{10} in cis-Stellung zueinander, im *Epicholestanol* in trans-Stellung¹. Entsprechende Isomere finden wir beim *Koprostanol* und *Epikoprostanol*, von denen ersteres die OH-Gruppe in cis-, letzteres in trans-Stellung zum H-Atom am C_5 und damit auch zur CH_3 -Gruppe am C_{10} (Koprostanreihe!) enthält.



¹ Zur Stereochemie epimerer Alkohole mit OH in 3- oder 17-Stellung siehe L. RUZICKA, FURTER u. GOLDBERG: Helv. **21**, 498 (1938).

Am Modell des Sterinskelets läßt sich leicht einsehen, daß nur dem Ring A eine gewisse Beweglichkeit (Wannen-Sesselform) zukommt. Nimmt man für diesen Ring A eine Sesselform als wahrscheinlichste an, so besitzen die Ringe A, B und C Sesselform, und das ganze Kohlenstoffgerüst erscheint nach allen Richtungen durch zickzackförmig verlaufende Bindungen aufgebaut in Form eines flachen, ausgedehnten Moleküls. Die Raummodelle nach STUART vermitteln hier einen guten Eindruck des Aufbaus eines so komplizierten Kohlenstoffgerüsts (Abb.10).

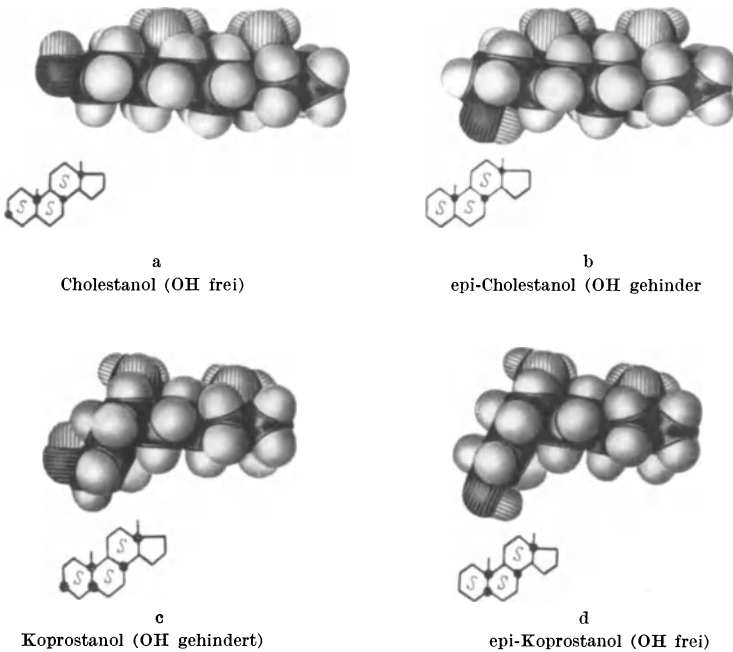
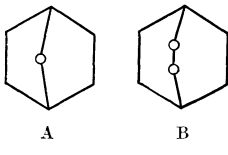


Abb. 10. C und O sind als schwarze, H als weiße Kalotten dargestellt. CH_3 in 10 und 13 sowie OH in 3 ist als schraffierte Kalotte wiedergegeben, die langen Seitenketten sind fortgelassen. S bedeutet Sesselform des Cyclohexanringes; Substituenten, die nach der gleichen Seite der Ringebene gerichtet sind, werden durch einen fetten Punkt gekennzeichnet.
[Nach L. RUZICKA, M. FURTER, M. W. GOLDBERG: *Helv.* **21**, 508 (1938).]

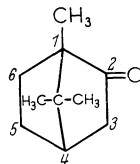
Quantitative Untersuchungen des Energieinhalts von Steroiden sind noch nicht ausgeführt worden.

Die Verhältnisse zwischen Ringspannung und Energieinhalt werden bei der Betrachtung von Verbindungen deutlicher, die nicht durch o-, sondern durch p-Verknüpfung zweier C-Atome eines Cyclohexanringes durch 1 oder 2 C-Atome entstehen. Sie entsprechen dem Grundtypus des [1, 2, 2]-Cycloheptans (A) und [2, 2, 2]-Cyclooctans (B)¹.

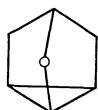


¹ Über bicyclische Ringsysteme mit N als Verzweigungsatom, z. B. das 1-Azabicyclo-[1,2,2]-heptan; siehe G. R. CLEMO u. V. PRELOG: *Soc.* **1938**, 400.

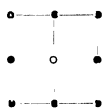
Die am Campher durchgeführten Modellbetrachtungen zeigen, daß die Brückenverknüpfung durch das eine C-Atom nur von cis-ständigen Bindungen der C-Atome 1 und 4 ohne allzu große Spannung möglich ist. Dagegen läßt sich ein trans-Campher nur durch starke Verzerrung der C-Tetraeder modellmäßig herstellen. Dementsprechend ist nur der cis-Campher bekannt, dessen Verbrennungswärme die in diesem Molekül herrschende mäßige Spannung zum Ausdruck bringt. Die Verbrennungswärme ist um rund 9 Calorien größer als die der spannungsfreien, strukturisomeren Dekalone.



Noch komplizierter aufgebaute Ringsysteme, wie z. B. das Tricyclen¹ (C) oder das von MEERWEIN dargestellte Bicyclononan² (D)



C



D

sind unter der Voraussetzung eines nicht ebenen Baus aus regulären C-Tetraedern spannungsfrei wiederzugeben. Die besondere Leichtigkeit, mit der sich solche Systeme oft bilden, ist hierfür ein charakteristisches Zeichen. Zahlreiche andere Verbindungen dieses dreidimensionalen Aufbautypus sind mittels der DIELS-ALDERSchen Diensynthesen, deren Mechanismus später näher betrachtet wird³, zugänglich geworden.

Ein anderer Typus einer Verknüpfung zweier alicyclischer Ringsysteme entsteht, wenn die Angliederung des 2. Ringes an ein und demselben C-Atom vorgenommen wird.

Dabei entstehen die sog. *Spirane*, z. B.

Spiro-[2,5]-octan⁴Spiro-[4,5]-decan⁵

das sind Verbindungen, bei denen wegen der Tetraedersymmetrie des C-Atoms die Ebenen der beiden Ringe senkrecht aufeinanderstehen müssen. Das läßt sich an geeigneten Verbindungen beweisen, wie später gezeigt werden soll (vgl. S. 39). Überraschend ist die Beständigkeit der Verbindung, die aus einem Sechsring und einem Dreiring besteht. Offenbar kommen hier Kraftwirkungen entfernterer Atome zum

¹ MOYCHO, ST., u. F. ZIENKOWSKI: A. **340**, 17 (1905). — MEERWEIN, H., u. K. VAN EMSTER: B. **53**, 1815 (1920).

² MEERWEIN, H.: A. **398**, 196 (1913) — J. pr. (2) **104**, 161 (1922).

³ Vgl. Kap. II, S. 160. — In Brückenringssystemen ist eine Doppelbindung am Brückenkopf aus „spannungstheoretischen“ Gründen unmöglich (Regel von BREDT). Es bildet sich in geeigneten Fällen unter Umlagerung ein isomerer, spannungsfreier Stoff. — BREDT u. SAVELSBERG: J. pr. (2) **97**, 1 (1918) — A. **437**, 1 (1924).

⁴ Z. B. 3-Methyl-cyclohexan-spiro-cyclopropan-2', 3'-dicarbonsäure. C. **1932 II**, 370.

⁵ Cyclopentan-spiro-cyclohexan; ZELINSKY, N. D., u. N. J. SCHUIKIN: B. **62**, 2180 (1929). — R. D. DESAI u. M. A. WALI: C. **1938 I**, 63.

Ausdruck, für die wir in den üblichen Atommodellen keine Darstellungsmöglichkeit finden¹.

Obgleich dreidimensional aufgebaute Verbindungen vom Typus des Camphers sich in einer großen Zahl von Naturstoffen, den polycyclischen Terpenen und Camphen, finden, ist es überraschend, daß Stoffe mit mehr als 2 Verknüpfungsstellen noch nicht gefunden worden sind. So läßt sich z. B. modellmäßig aus 2 Cyclohexanmolekülen durch Verknüpfung an den C-Atomen 1, 3, 5 ein vollkommen spannungsfreies, fast kugelsymmetrisches Gebilde aufbauen (Abb. 11).

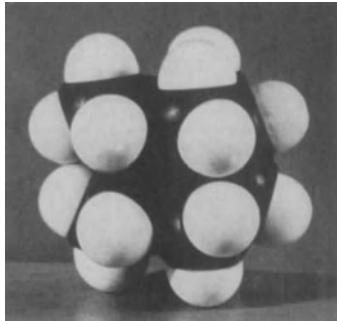


Abb. 11. Raummodell von $C_{12}H_{18}$. C ist als schwarze, H als weiße Kalotte dargestellt.

Die Möglichkeit solcher Ringverknüpfungen läßt weiterhin eine große Zahl von dreidimensionalen, „diamantoiden“ Verbindungen² als existenzfähig erscheinen. Allerdings ist dabei zu beachten, daß ein möglicher, spannungsfreier Aufbau noch nichts über die Bildungsleichtigkeit und Ringschlußfreudigkeit entsprechender Verbindungen aussagt. Die hierfür maßgeblichen Erscheinungen sind im Vorangehenden erörtert worden³.

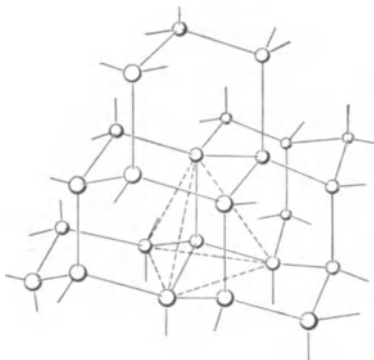


Abb. 12. Tetraeder im Diamantgitter.

Am eindrucksvollsten ist die Forderung der regulär tetraedrischen Anordnung des Kohlenstoffatoms in seinem kompliziertesten Ringgefüge, das wir kennen, im *Diamanten*, erfüllt. Die Untersuchung mit Röntgenstrahlen konnte zeigen, daß die Elementarzelle des Diamanten der Würfel ist. Das C-Atom befindet sich genau auf den Schnittpunkten der Symmetrieachsen bzw. Symmetrieebenen, also in den 8 Ecken, in den Flächenmitten und im ersten Viertel der Raumdiagonale. Je 5 benachbarte C-Atome bilden ein raumzentriertes Tetraeder (vgl. Abb. 12) mit einem Kohlenstoffatomabstand von $1,54 \text{ \AA}$ wie bei den aliphatischen Verbindungen.

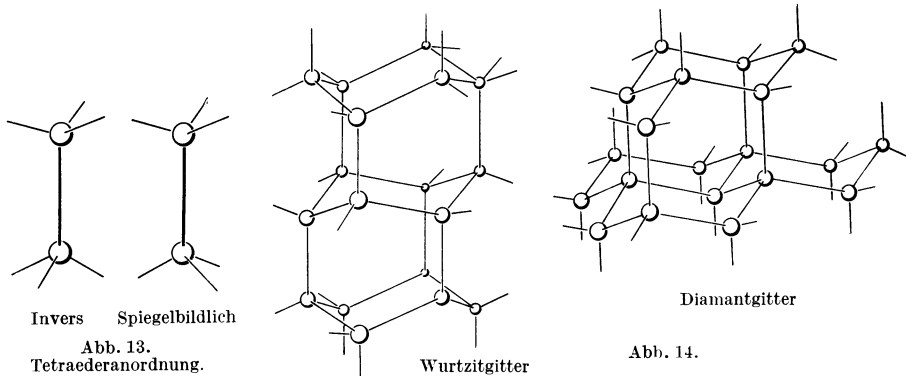
E. MOHR hat darauf hingewiesen, daß sich aus dem völlig spannungsfreien Diamantgitter schematisch alle Ringe mit gerader Kohlenstoffatomzahl vom Sechsring an aufwärts heraus schneiden lassen. Auch bicyclische und polycyclische Gebilde, wie *trans*-Dekalin oder Bicyclononan, liegen im Diamantgitter vorgebildet.

¹ Über das Spiro-[4,4]-nonan siehe N. N. CHATTERJEE: C. **1938 I**, 2175.

² Vgl. hierzu BÖTTGER: B. **70**, 314 (1937).

³ Vgl. Kap. I, S. 25.

Statt der inversen Anordnung der Tetraeder im Diamantgitter kann man auch die Tetraeder spiegelbildlich zueinander stehend einsetzen (Abb. 13 u. 14). Man erhält so den Gittertypus des Wurtzits (ZnS), in dessen Gitter Ringsysteme wie das cis-Dekalin vorgebildet erscheinen.



Zusammenfassung. Wenngleich das den Energieinhalt gespannter und ungespannter Verbindungen wiedergebende Tatsachenmaterial noch recht gering ist — hier liegt eine dankenswerte Aufgabe für einen Physikochemiker —, so zeigt doch die Anwendung der Spannungstheorie auf mono- und polycyclische Systeme, daß der Grundgedanke der Tetraedersymmetrie des C-Atoms, wie er sich neuerdings auch quantenmechanisch begründen läßt, ohne Zweifel richtig ist. Allerdings werden einige ergänzende Vorstellungen, die insbesondere die Kraftwirkungen entfernterer Atome aufeinander in Rechnung setzen, noch zu berücksichtigen sein. Zu einer grundlegenden Änderung unserer Modellvorstellungen zwingen diese Ergänzungen aber keineswegs. Alle gegen die Tetraedertheorie vorgebrachten Einwände sind entweder unrichtig gewesen — z. B. der bekannte Fall des Pentaerythrits — oder sie sind nicht exakt beweisend wie die Versuche von INGOLD und THORPE. Mögen sich auch später einmal einige Abweichungen der Tetraederlage durch bündige Versuche nachweisen lassen, im ganzen betrachtet stellt die Tetraederlage des Kohlenstoffatoms seine mit allen Erfahrungen vereinbare, wahre räumliche Lage dar. Das dem Kohlenstoffatom innewohnende Bestreben nach regulär tetraedrischer Anordnung seiner Bindungen ist als das leitende Prinzip des räumlichen Aufbaus aller Kohlenstoffverbindungen zu betrachten. Ein wichtiger — in der historischen Entwicklung der erste sichere — Beweis hierfür ist das Auftreten optischer Aktivität, von dem im nächsten Abschnitt die Rede sein wird.

4. Optische Aktivität.

Im Jahre 1811 entdeckte ARAGO, daß Quarz die Fähigkeit besitzt, die Schwingungsebene des polarisierten Lichts um einen bestimmten Winkel zu drehen.

Diese „optische Aktivität“¹ führte man auf eine verschiedene Anordnung der Moleküle im Krystall zurück. Beim Lösen von optisch aktivem Quarz in starkem Alkali geht diese Aktivität verloren. Im Jahre 1815 wurde von BIOT und SEEBECK die optische Drehung auch an Flüssigkeiten, nämlich Terpentinöl und wäßrigen Lösungen von Zucker und Weinsäure festgestellt. PASTEUR² fand einige Jahrzehnte später, daß es zwei, die Ebene des polarisierten Lichts nach rechts bzw. links drehende Formen der Weinsäure, die d- und l-Weinsäure, gibt, die ihre optische Aktivität im Gegensatz zum Quarz auch in der Lösung behalten. Hier wurde die optische Aktivität auf eine verschiedene räumliche Anordnung der Atome im Molekül zurückgeführt. Aus den krystallographischen Erscheinungen leitete PASTEUR ab, daß die beiden Formen, die d- und l-Form der Weinsäure, sich wie Bild und Spiegelbild verhalten müssen. Durch Zusammengeben gleicher Teile d- und l-Form entsteht eine optisch inaktive Säure, eine Racemform. Mit geeigneten Methoden, die alle von PASTEUR entdeckt sind und auch heute noch verwandt werden, gelingt die Aufspaltung der Racemform in die optischen Antipoden. In der Zeit nach diesen Entdeckungen förderten die organisch-chemischen Untersuchungen immer mehr Verbindungen zutage, deren Isomerie sich nicht mehr mittels der klassischen Strukturlehre erklären ließ. Im Jahre 1874 wies VAN'T HOFF³ unter dem Eindruck der Lektüre einer Arbeit von WISLICENUS über „die ungeklärte Isomerie der Milchsäuren“ den entscheidenden Weg, der mit einem Schlage zur Aufklärung der unbekanntenen Isomeren führte. Die von VAN'T HOFF⁴ intuitiv gefundene Erklärung wurde fast gleichzeitig und unabhängig von ihm auch durch LE BEL gegeben, der zu diesen Erkenntnissen auf Grund von geometrischen Symmetriebetrachtungen geführt wurde.

a) Die Tetraedertheorie von VAN'T HOFF und LE BEL.

VAN'T HOFF⁵ und LE BEL⁶ betrachten als Voraussetzung für das Auftreten optischer Aktivität das Vorhandensein eines Kohlenstoffatoms mit vier voneinander *verschiedenen* Liganden — des *asymmetrischen C-Atoms*. Dabei nimmt VAN'T HOFF als Modell ein reguläres Tetraeder an, in dessen Schwerpunkt sich das C-Atom befindet und in dessen Ecken die vier Liganden angeordnet sind. Die beiden aktiven Formen verhalten sich wie Gegenstand und Spiegelbild zueinander und sind auf keine Weise zur Deckung zu bringen (optische Antipoden).

¹ Zusammenfassende Darstellungen: WITTIG, G.: Stereochemie. Leipzig: Akadem. Verlags-Ges. 1930. — FREUDENBERG: Stereochemie. Leipzig u. Wien: Verlag F. Deuticke 1933. — EUCKEN-WOLF: Hand- u. Jahrbuch d. chem. Physik, 4. Stereochemie. Leipzig: Akadem. Verlags-Ges. 1933.

² PASTEUR: Über die Asymmetrie bei natürlich vorkommenden, organischen Verbindungen. Übersetzt u. herausgeg. von M. u. A. LADENBURG, Leipzig 1860.

³ VAN'T HOFF: Die Lagerung der Atome im Raum. 3. Aufl. Braunschweig 1908.

⁴ VAN'T HOFF: Vgl. hierzu den Vortrag von P. WALDEN: 50 Jahre stereochem. Lehre und Forschung. B. 58, 237 bes. 246 (1925).

⁵ VAN'T HOFF: Dix années dans l'histoire d'une théorie. 1887.

⁶ LE BEL: Bl. (2) 22, 337 (1874); (3) 3, 790 (1890); 7, 613 (1892).

Beide Formen (d- und l-) unterscheiden sich also nur durch die räumliche Anordnung der Liganden und müssen daher in allen skalaren (richtungslosen) aber nicht in vektoriiellen — selbst schon gerichteten — Eigenschaften übereinstimmen. Sie drehen daher die Schwingungsebene des Lichtes um den gleichen, aber entgegengesetzten Betrag, während sie z. B. in den Schmelzpunkten übereinstimmen. Nach den grundlegenden Arbeiten von VAN'T HOFF und LE BEL begann ein ungeahnter Siegeszug dieser Vorstellungen vom räumlichen, tetraedrischen Bau des C-Atoms. Die Theorie läßt die Zahl der möglichen Stereoisomeren bei Verbindungen mit mehr als einem asymmetrischen C-Atom klar voraussagen. Sie wurde durch die Untersuchungen EMIL FISCHERS¹ über die Raumstruktur der Zucker glänzend bestätigt. Ihre Anwendung auf Probleme der Ringbildung und Ringspannung haben wir schon kennengelernt. Später wurde diese Modellvorstellung auch an anderen Elementen, wie Stickstoff und Schwefel, mit gleichem Erfolg erprobt. Sie fand ihre Krönung in der Röntgenstrukturbestimmung des Diamanten.

Alle weiteren Versuche haben immer wieder die Richtigkeit der VAN'T HOFF-LE BELSchen Anschauung bestätigen können, ja sogar die besten und modernsten physikalischen Methoden konnten das ursprüngliche Bild nur verfeinern, nicht wandeln. WALDEN² hat die Idee der räumlichen Lagerung der Atome als schlechthin *die* Theorie der organischen Chemie bezeichnet. Der schöpferische Gedanke von VAN'T HOFF und LE BEL schuf der gesamten organischen Chemie eine neue, wichtige Grundlage.

In einem Buch über neuere Anschauungen der organischen Chemie können wir die als klassisch zu bezeichnende Entwicklung der VAN'T HOFF-LE BELSchen Tetraedertheorie nur kurz streifen. Dies um so eher, als in jedem einführenden Lehrbuch der organischen Chemie diese Theorie besprochen wird und es dazu eine Reihe ganz ausgezeichnete Darstellungen der Stereochemie gibt³. Dagegen werden die auf Grund der VAN'T HOFFSchen Anschauungen in neuester Zeit aufgefundenen Tatsachen an den in Betracht kommenden Stellen dieses Buches eingehend gewürdigt werden.

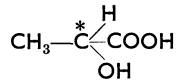
Die Modellvorstellung von VAN'T HOFF über die regulär tetraedrische Lagerung der mit einem C-Atom verbundenen vier Liganden führt über die allgemeinen Symmetriebetrachtungen LE BELS hinaus. Sie hebt eine bestimmte räumliche Anordnung hervor, bestimmt die Zahl der möglichen raumisomeren Verbindungen und macht durch den Versuch zu prüfende Voraussagen über die Zusammenhänge von Konstitution und Eigenschaften der Moleküle.

Betrachten wir zunächst *die Zahl* der möglichen stereoisomeren Formen.

¹ Zusammenfassende Darstellungen: PRINGSHEIM, H.: Zuckerchemie. Leipzig 1925 — HAWORTH, W. N.: Die Konstitution der Kohlenhydrate. Dresden u. Leipzig 1932. — OHLE, HEINZ: Die Chemie der Monosaccharide und der Glykolyse. Verlag J. F. Bergmann, jetzt Julius Springer, München 1931. — MICHEEL, F.: Chemie der Zucker und Polysaccharide, Akadem. Verlagsges. Leipzig 1939.

² Vgl. Anm. 4 auf S. 32. ³ Vgl. hierzu die Schrifttumsangaben auf S. 32.

Die Anwesenheit eines *Asymmetriezentrums* (*C) etwa in der Milchsäure



bedingt das Auftreten zweier spiegelbildlicher Formen, der d- und l-Form, die sich durch entgegengesetzt gleiche Drehung der Schwingungsebene des polarisierten Lichtes unterscheiden. Mischt man beide Formen im gleichen Molekularverhältnis miteinander, so entsteht ein optisch inaktiver Stoff. Im Krystall können sich beide aktiven Formen in gleichem Maße am Gitteraufbau beteiligen. Es entsteht eine wahre *racemische Verbindung*. Die aktiven Formen können auch jede in ihrem eigenen Gitter krystallisieren, wir erhalten dann ein racemisches Gemisch. Schließlich können aktive und inaktive Formen Mischkrystalle miteinander bilden. Das geht am deutlichsten aus den Schmelzdiagrammen hervor (Abb. 15):

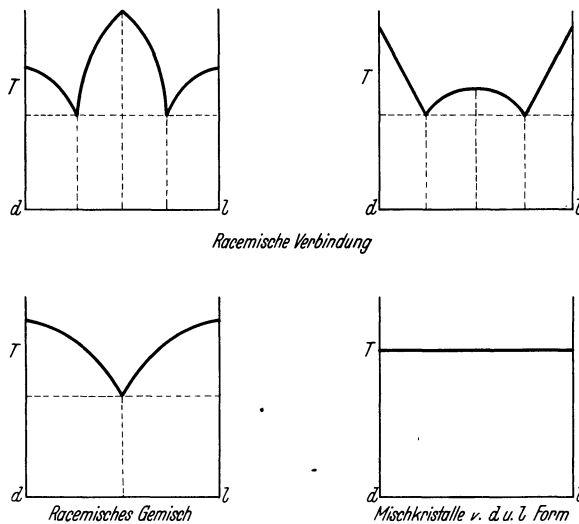
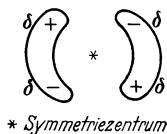


Abb. 15. Schmelzdiagramme von Racematen.

Beständig sind die racemischen Molekülverbindungen nur in festem Zustand, in Lösung und in Gasform zerfallen sie in ihre Komponenten. Dabei kann ihre Beständigkeit innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen liegen, wie z. B. bei dem Na, NH₄-Salz der Weinsäure, das oberhalb 27° als Racemat, unterhalb von 27° als Konglomerat in der gesättigten Lösung als Bodenkörper vorhanden ist. Zum Unterschied von den aktiven Komponenten besitzen die Racemverbindungen einen anderen Schmelzpunkt, andere Löslichkeiten, andere Dichten und eine andere Krystallgestalt. Die Strukturbestimmung durch Röntgenanalyse zeigt, daß zwei Moleküle sich zentrosymmetrisch zueinander im Krystall anordnen. Dies weist darauf hin, daß ein Racemat eine Molekülverbindung ist, deren Komponenten durch gerichtete Kräfte zusammengehalten werden. Die Kräfte haben ihren Ursprung in der räumlichen

Anordnung der Antipoden, die stets zu einer elektrischen Unsymmetrie des Gesamtmoleküls führt. Daher kann man den Zusammenhalt einer Racemverbindung unter Ausbildung einer polaren Struktur in folgender Weise veranschaulichen¹:



Neben den eigentlichen Racematen kennt man auch sogenannte *partielle Racemate*². Man versteht hierunter Molekülverbindungen, die durch strukturelle oder sterische Veränderung — oder beides zugleich — einer Komponente des Racemats erhalten werden, z. B.

d-Chlorbernsteinsäure + l-Chlorbernsteinsäure = Racemat.

d-Chlorbernsteinsäure + l-Brombernsteinsäure = partielles Racemat.

d-Methylbernsteinsäures-l-Chinin + l-Methylbernsteinsäures l-Chinin = partielles Racemat.

Ergostanol + Epikoprosterin = partielles Racemat.

H. LETTRÉ³ ist der Frage nachgegangen, wieweit man strukturelle Änderungen in der einen Komponente eines Racemats durchführen kann ohne Verlust des partiellen Racematcharakters. Dabei findet er, daß einmal nur sterisch entgegengesetzte Stoffe zu partiellen Racematen zusammentreten können, und zum anderen nur dann, wenn der Strukturunterschied der verschiedenen Komponenten die isomorphe Vertretbarkeit (Mischkrystallbindung) nicht überschreitet. Bildet also ein Stoff A mit B eine Molekülverbindung, dann tut er das auch mit einem Stoff C, wenn B und C isomorph sind (Mischkrystalle miteinander bilden). Für sterische Veränderungen an partiellen Racematen haben sich noch keine allgemeinen Gesichtspunkte ergeben.

Nach H. LETTRÉ ist diese partielle Racematbildung eine im physiologischen Geschehen äußerst wichtige Erscheinung. So lassen sich z. B. Antigen-Antikörper-Verbindungen als partielle Racemate auffassen. Die Abwehrreaktion des tierischen Organismus gegen parenteral eingeführtes körperfremdes Eiweiß ist hiernach so zu erklären, daß der Körper zu diesem eingeführten Eiweißmolekül eine Komponente zur Bildung eines partiellen Racemats synthetisiert und damit das Antigen in Form einer Molekülverbindung festlegt.

Auch die mitunter totale Spezifität gewisser Enzyme ebenso wie die spezifischen Unterschiede der physiologischen Wirkung optischer Antipoden, von denen eine aktive Form meist eine andersartige Wirkung als der Antipode zeigt, dürften mit der Ausbildung partieller Racemate in Zusammenhang stehen. So ist die Erscheinung der partiellen Racemie geeignet, ein neues Licht auf die Bedeutung der optisch aktiven Stoffe als Hilfsstoffe für den Ablauf spezifischer physiologischer Reaktionen

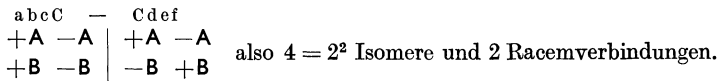
¹ REIS, A.: Z. Krist. **66**, 417 (1928).

² Partielle Racemate haben im allgemeinen einen endlichen Drehungswert im Gegensatz zu wahren Racematen, die stets die Drehung Null besitzen.

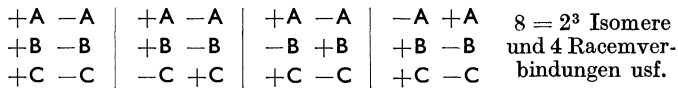
³ LETTRÉ, H.: Ang. Ch. **50**, 581 (1937).

zu werfen, spielen sich doch alle wesentlichen biologischen Vorgänge in den Organismen an optisch aktiven Zentren ab!

Denkt man sich einen Stoff aus *zwei asymmetrischen C-Atomen* aufgebaut, und zwar so, daß jedes Asymmetriezentrum unabhängig von dem anderen die Fähigkeit zur Ausbildung zweier spiegelbildlicher Konfigurationen besitzt, so erhält man folgende Isomeren:

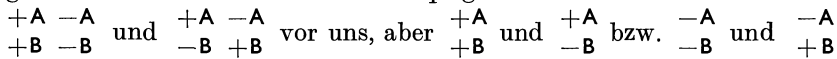


Bei drei solchen Asymmetriezentren verdoppelt sich die Zahl der möglichen Isomeren:

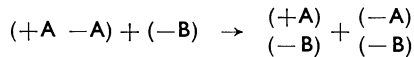


Ganz allgemein: *die Zahl der Isomeren bei Anwesenheit von n asymmetrischen C-Atomen beträgt 2ⁿ.*

Betrachten wir den ersten Fall, die Bildung von 2 Isomeren, etwas genauer. Wir haben hier 2 Paare spiegelbildlicher Formen



sind keine spiegelbildlich verschiedenen Formen. Im dem Paar $\begin{array}{c} +\text{A} \\ +\text{B} \end{array}$ enthält jede Verbindung nur einen spiegelbildlich gleichen Anteil. Daher müssen sie auch einen verschiedenen Energieinhalt haben und sich durch andere, nunmehr *skalare* Eigenschaften unterscheiden als nur durch das Verhalten gegenüber polarisiertem Licht. Man nennt diese Formen *Diastereomere*. Sie sind außerordentlich wichtig. Beruht doch die *Trennung eines Racemats in die Antipoden* auf der intermediären Bildung solcher Diastereomeren, die z. B. in den Löslichkeiten charakteristisch verschieden sind.



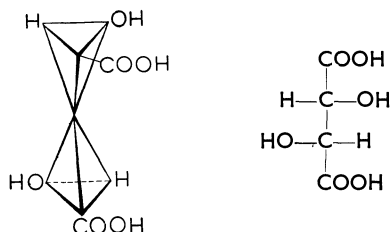
Nach Abtrennen der Diastereomeren gelangt man durch geeignetes Entfernen der aktiven Hilfskomponente $-\text{B}$ zu den reinen, optisch aktiven Formen $+\text{A}$ und $-\text{A}$.

Dieses Verfahren wurde zuerst von PASTEUR durchgeführt. Ihm gelang die Spaltung der Traubensäure durch Zugabe von Cinchonin. Beim Eindunsten der wässrigen Lösung krystallisierte zunächst das $(-)$ weinsäure Cinchonin aus¹. Nach der Abtrennung und Reinigung dieses Salzes wird es durch verdünnte Alkalien in die reine $(-)$ Weinsäure bzw. ihr Alkalisalz übergeführt. Zur Spaltung racemischer Basen, Ketone, Aldehyde usw. sind in der Folgezeit zahlreiche geeignete Methoden aufgefunden worden, die grundsätzlich auf demselben Verfahren beruhen.

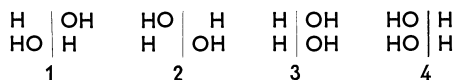
Die Zahl der Isomeren verringert sich, wenn mehrere Asymmetriezentren gleichartig gebaut sind. Das ist am leichtesten an den Modellen selbst einzusehen. Zur Verdeutlichung bedient man sich nicht der um-

¹ $(+)$ und $(-)$ bedeuten die *Rechts-* oder *Links-*Drehung der Schwingungsebene des polarisierten Lichtes.

ständlichen Tetraederaufzeichnung, sondern der Projektion der Modelle auf die Papierebene (vgl. folg. Abb.). Nach einem Vorschlag von E. FISCHER streckt man die zu einer Kette vereinigten C-Atome zu einer geradlinigen Reihe, wobei die mit den C-Atomen verknüpften Liganden rechts und links der Geraden zu liegen kommen¹. In einem einfachen Fall, dem der Weinsäure, sieht die Projektion dann folgendermaßen aus:



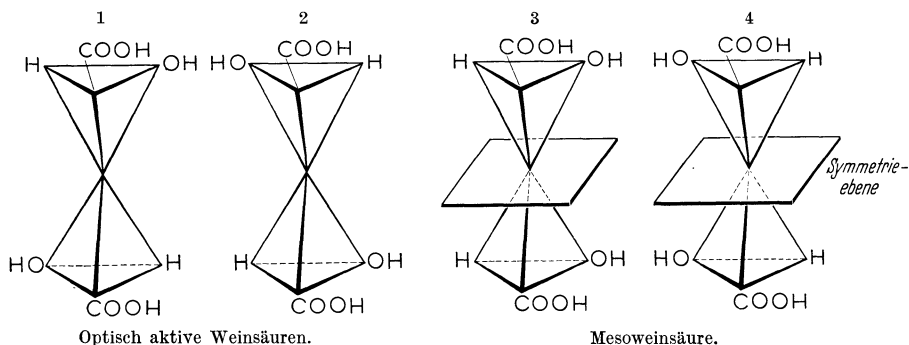
Die vier möglichen Raumlagen besitzen daher folgende, in verkürzter Schreibweise wiedergegebenen Formeln:



Setzt man willkürlich einen bestimmten Drehungssinn etwa $\text{H} \rightarrow \text{OH} \rightarrow \text{COOH}$ fest, so erkennt man, daß Form 3 und 4 infolge innerer Kompensation keine Drehung zeigen und infolgedessen auch nicht in aktive Formen gespalten werden können. Ferner läßt sich am Modell zeigen, daß Form 3 und 4 miteinander zur Deckung zu bringen sind, sie sind keine Spiegelbildisomeren. Es gibt also nur *eine* innerlich kompensierte — sogenannte *Mesoform* — der Weinsäure.

Sehr einfach und übersichtlich gestaltet sich die Betrachtung, wenn man die Symmetrieelemente dieser Verbindungen berücksichtigt.

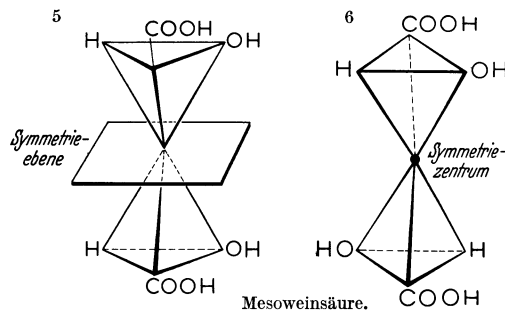
Ein Molekül, das ein asymmetrisches C-Atom besitzt, hat keine Symmetrieebene. Demgemäß läßt sich auch durch die d- und l-Form der Weinsäure keine Symmetrieebene legen. Die Mesoweinsäure jedoch besitzt dieses Symmetrieelement.



¹ Näheres siehe in den angegebenen Spezialdarstellungen der Stereochemie; vgl. ferner E. FISCHER: B. **27**, 3189 (1894). — WOHL, A.: B. **50**, 459 (1917). — FREUDENBERG, K.: B. **55**, 1339 (1922).

Durch gegenseitige Drehung der Tetraeder um die C—C-Verbindungsachse in der Mesoweinsäure kann man eine ganze Reihe von Stereoisomeren räumlich zur Anschauung bringen, die keine Symmetrieebene besitzen. Da es nur eine unspaltbare Mesoform gibt, ist die Annahme einer Zusatzhypothese erforderlich. VAN'T HOFF¹ führte die Hypothese der *freien, unbeschränkten Drehbarkeit* der Kohlenstofftetraeder um die gemeinsame Verbindungsachse ein, wonach alle Molekülmodelle, die durch diese Rotation ineinander übergeführt werden können, ein und demselben chemischen Stoff entsprechen. Damit ist der Anschluß an die Erfahrung wieder hergestellt. Über die Möglichkeit der Existenz von in ihrer freien Drehbarkeit behinderten Molekülen werden im folgenden (Kap. I, S. 48) die nötigen Ausführungen gemacht.

Neben einer Mesoweinsäureform mit einer Symmetrieebene (5) ist auch eine zentrosymmetrische Anordnung (6) aller Liganden möglich.



Eine Entscheidung über die wahre räumliche Lagerung geben die Messungen des Dipolmomentes und seiner Temperaturabhängigkeit. Würde bei der d-, l- und Mesoform freie Drehbarkeit vorhanden sein, so müßten alle 3 Isomeren dasselbe Moment besitzen, da ja das Gesamtmoment einer Gruppe Cabc immer gleich bleibt. Die beiden aktiven Formen haben nun das gleiche Moment, das aber nicht mit dem der Mesoform identisch ist².

Tabelle 6.

	Akt. $\mu \cdot 10^{18}$	Meso. $\mu \cdot 10^{18}$
Dichlorbernsteinsäuredimethylester $\text{CH}_3\text{OCOCHClCHClCOOCH}_3$	3,0 ₃	2,3 ₅
Dimethoxybernsteinsäuredimethylester $\text{CH}_3\text{OCOCH}(\text{OCH}_3)\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{COOCH}_3$	3,1 ₃	2,8 ₃
Dimethoxybernsteinsäurediäthylester $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOCH}(\text{OCH}_3)\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$	3,7 ₄	3,3 ₄

Daraus folgt, daß bestimmte ausgezeichnete Konfigurationen vorkommen, für die das resultierende Gesamtmoment verschieden ist. Infolge der hier nicht zu vernachlässigenden Wirkungen der einzelnen Atome oder Atomgruppen aufeinander ist die Rotation an gewissen ausgezeichneten Lagen gebremst. Man wird annehmen dürfen, daß bei

¹ VAN'T HOFF: Die Lagerung der Atome im Raum. 2. Aufl., S. 36 (1894).

² Vgl. den Aufsatz von K. L. WOLF u. O. FUCHS in FREUDENBERG: Stereochemie, S. 278.

tiefen Temperaturen diese Verbindungen eine bestimmte Lage und ein bestimmtes Moment haben (bei zentrosymmetrischer Einstellung: Mesoweinsäure $\mu = 0$).

Mit steigender Temperatur wächst die thermische Energie, die innere Rotation wird angeregt, das Moment wird größer als Null und erreicht bei völlig freier Rotation seinen Grenzwert. Daher gibt die Messung des Dipolmomentes und seine Temperaturabhängigkeit uns einen Hinweis auf das Vorliegen einer behinderten Drehbarkeit. In der folgenden Tabelle 7¹

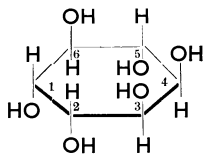
Tabelle 7.

	T. abs.	$\mu \cdot 10^{18}$ beob.	$\mu \cdot 10^{18}$ ber. f. fr. Drehbarkeit
Dichloräthan $\text{ClCH}_2\text{—CH}_2\text{Cl}$	305—554 298—588	1,12—1,54 1,27—1,57	2,54
Dibromäthan $\text{BrCH}_2\text{—CH}_2\text{Br}$	339—436 347—449	0,94—1,10 0,97—1,04	2,54
Chlorbromäthan $\text{BrCH}_2\text{—CH}_2\text{Cl}$. .	339—436	1,09—1,28	2,54

sind einige solcher Werte angegeben, die eine recht beträchtliche Behinderung der freien Drehbarkeit an den Halogenäthanen zeigen. Für unsere Tetraedermodelle spielen diese Betrachtungen keine Rolle, da in ihnen der Einfluß entfernter Gruppen aufeinander nicht zum Ausdruck kommt. Daher kann man über die Häufigkeit und Stabilität der modellmäßig möglichen Lagen zunächst nichts aussagen, ohne die genannten physikalischen Methoden zu Rate zu ziehen.

Die zwischen den einzelnen Gruppen wirkenden Kräfte sind im allgemeinen recht klein, so daß die Verweilzeiten der Atome in den einzelnen Lagen nicht groß genug werden, um die Isolierung der *Rotationsisomeren* zu gestatten. Aus diesem Grunde stimmen die VAN'T HOFFSchen Modellvorstellungen unter Annahme unbehinderter freier Drehbarkeit mit der Zahl der aufgefundenen Isomeren überein.

Legt man der Betrachtung eines Molekülmodells die Anschauung zugrunde, daß optische Aktivität nur bei dem Fehlen einer Symmetrieebene oder, wie der Fall der Mesoweinsäure lehrt, auch Fehlen eines Symmetriezentrums möglich ist, so sieht man leicht ein, daß es auch Verbindungen ohne asymmetrische C-Atome geben muß, die zwar aus symmetrischen Tetraedern aufgebaut, aber im ganzen betrachtet selbst asymmetrisch sind. Ein bekanntes Beispiel dafür ist der *optisch aktive Inosit*:



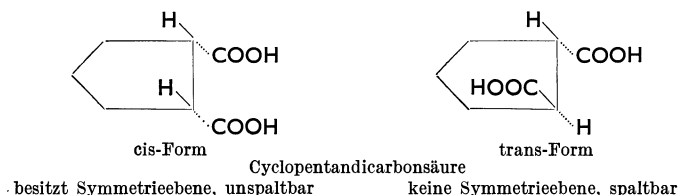
Auch *Spirane*, wie z. B. die folgende Verbindung:



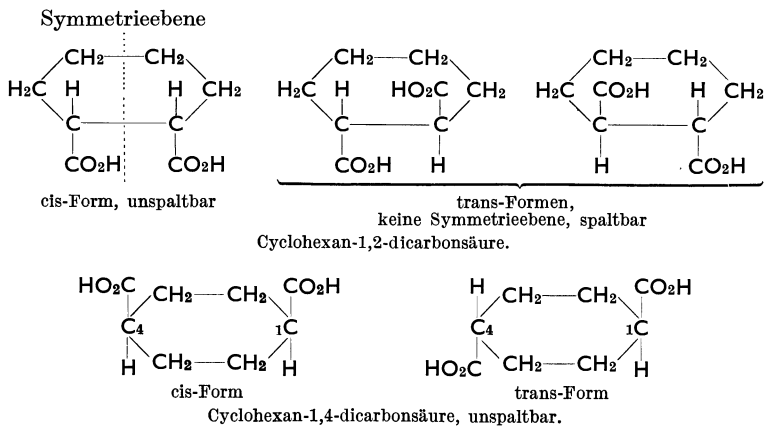
¹ Aus H. A. STUART: Molekülstruktur, S. 149.

besitzen keine Symmetrieebene. Diese Spiroheptandicarbonsäure ist daher in optische Antipoden spaltbar¹. Weitere Beispiele für eine Molekülasymmetrie, die durch eine behinderte freie Drehbarkeit zustande kommt, finden sich im nächsten Abschnitt².

Andere Beispiele für Verbindungen, in denen die freie Drehbarkeit aufgehoben und die Bestimmung der räumlichen Lage der Liganden durch Auftreten einer optischen Aktivität möglich ist, sind die *Cyclopentandicarbonsäuren*. Diese Säuren enthalten zwei asymmetrische C-Atome. Aber nur die Form, in der sich die Carboxyle auf verschiedenen Seiten der 5-Ringebene befinden (*trans*-Form), ist in optische Antipoden spaltbar, während die *cis*-Form eine Symmetrieebene besitzt und daher unspaltbar ist³.



Die Möglichkeit einer solchen Strukturbestimmung ist natürlich nur bei kleinen Ringen gegeben, wo infolge der Starrheit der Moleküle eine bestimmte räumliche Festlegung der Atome oder Atomgruppen vorhanden ist. Bei der *cis*- und *trans*-Cyclohexan-1,2-dicarbonsäure kehren dieselben Verhältnisse wieder. Auch hier ist nur die *trans*-Form spaltbar⁴. Dagegen sind die entsprechenden *cis*- und *trans*-1,4-Dicarbonsäuren wegen des Vorhandenseins einer Symmetrieebene unspaltbar⁵.



Symmetrieebene steht senkrecht auf der Ringebene; Schnitt durch C₁ und C₄. Unabhängig von ihrer gegenseitigen Ausrichtung (*cis* oder *trans*) fallen die COOH-Gruppen und die H-Atome in die Symmetrieebene.

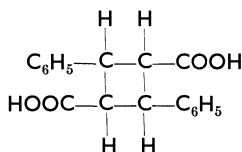
¹ BACKER, H. J., u. SCHURINK: R. **50**, 921 (1931). ² Vgl. S. 48.

³ GOLDSWORTHY, J.: Soc. **125**, 2012 (1924); neuere Konfigurationsbestimmung mittels der genannten Methode siehe bei W. HÜCKEL: A. **451**, 140 (1926).
 — KUHN, R.: B. **58**, 919 (1925).

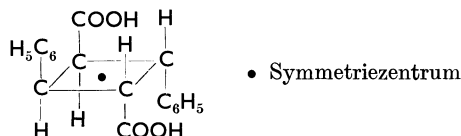
⁴ WERNER, A.: B. **32**, 3046 (1899). ⁵ BAEYER, A. v.: A. **245**, 128 (1888).

Sind mehrere ungleiche Asymmetriezentren vorhanden, versagt das Zuordnungsprinzip zu einer bestimmten räumlichen Formel, eine „absolute“ Konfigurationsbestimmung ist nicht mehr möglich.

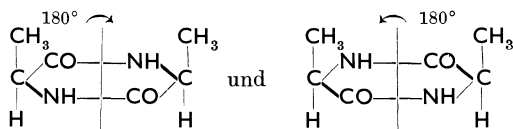
Bei der Besprechung der Mesoweinsäure hatten wir schon darauf hingewiesen, daß auch die zentrosymmetrische Form unspaltbar sein muß. Von den verschiedenen isomeren *Truxillsäuren* kennt man nun



Verbindungen, denen zwar eine Symmetrieebene fehlt, die aber noch ein Symmetriezentrum besitzen. Die im folgendem wiedergegebene Verbindung ist daher nicht in optische Antipoden spaltbar¹.



Sind dagegen andere Symmetrieelemente, etwa die einer zweizähligen Symmetrieachse vorhanden, wie bei dem *cis*-Alanylalanhydrid



dann tritt wieder optische Aktivität auf².

Zur *Existenz optischer Antipoden* ist daher zu sagen: nicht das Fehlen aller Symmetrieelemente ist für das Vorhandensein optischer Antipoden maßgebend, sondern die Abwesenheit *einer Symmetrieebene und eines Symmetriezentrums*. *Beim Fehlen dieser beiden Symmetrieelemente, und zwar nur dann ist das Auftreten optischer Antipoden möglich.*

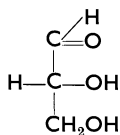
Sind in einer Verbindung mehrere unabhängige Asymmetriezentren vorhanden, so läßt sich auch mittels des Drehvermögens, rechts oder links drehend, keine relative Raumzuordnung vornehmen. Da andererseits die Bestimmung der absoluten Raumkonfiguration bisher nicht möglich war, bezieht man sich auf eine willkürlich festgesetzte Raumordnung³. Als Bezugspunkt dient der (+) rechtsdrehende Glycerinaldehyd, in dessen Projektionsformel die OH-Gruppe auf der rechten

¹ Siehe H. STOBBE: B. **52**, 666, 1021 (1919). — STOERMER, R.: B. **58**, 1164, 2718 (1925).

² Vgl. WITTIG: Stereochemie, S. 93/94.

³ Über die absolute Konfiguration optisch aktiver Verbindungen vgl. W. KUHN, Naturwiss. **26**, 289 (1938).

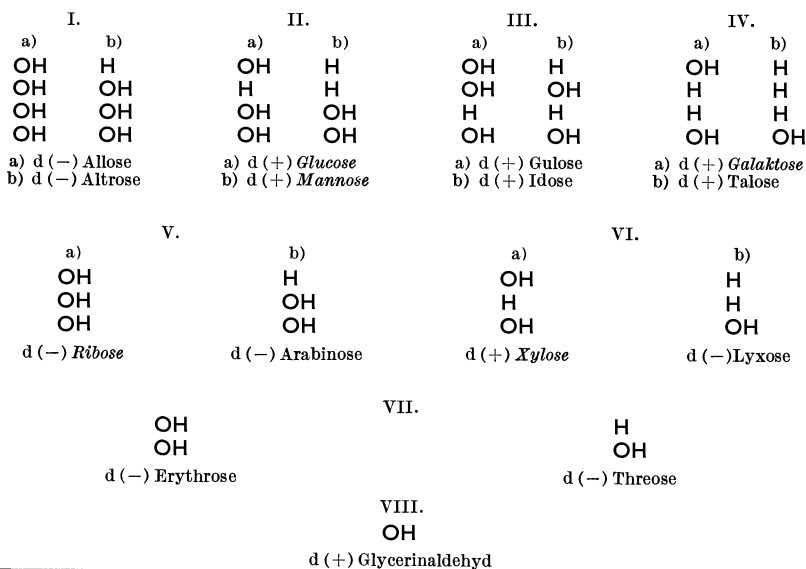
Seite geschrieben wird¹. Diese Raumstruktur wird dann als d (+) Glycerinaldehyd bezeichnet. Dabei bedeutet + und - die beobachtete Rechts (+)- oder Links (-)-Drehung, während d oder l die entsprechende Lage der OH-Gruppe angibt!



Will man nun andere Verbindungen mit der Raumlage des d-Glycerinaldehyds in Beziehung setzen, so ist die Durchführung von geeigneten Reaktionen erforderlich, die, wie sich später herausgestellt hat, nicht am sterisch wichtigen Zentrum angreifen dürfen.

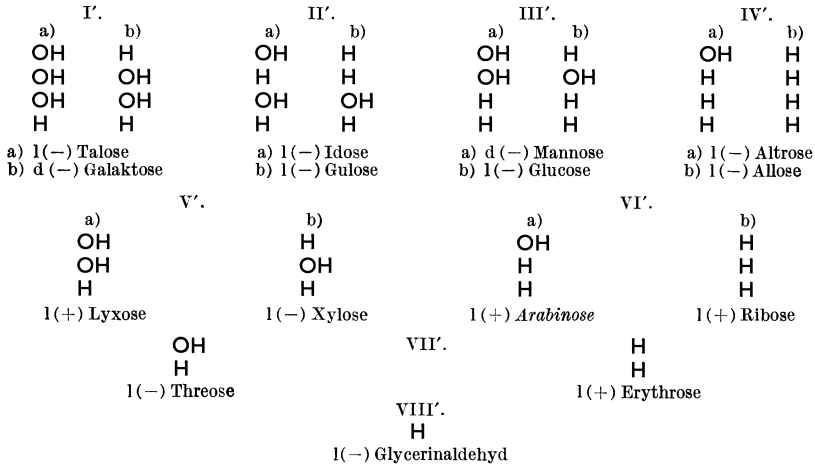
Als ein Beispiel hierfür diene die *Ableitung der Raumformel der d (+) Glucose*.

Ausgehend vom d (+) Glycerinaldehyd kann man durch schematisches Hinzufügen von H—OH bzw. OH—H alle acht möglichen Hexoseformeln aufbauen, zu denen die entsprechend vom l (-) Glycerinaldehyd abgeleiteten acht anderen Hexoseformeln treten. Zweckmäßig bedient man sich einer sehr vereinfachten Schreibweise, indem nur H bzw. OH wiedergegeben werden als die für die Raumformel wichtigen Atome bzw. Atomgruppen. Man erhält dann folgendes Schema, in dem stets oben eine CHO-, unten die CH₂OH-Gruppe und im linken Formelteil entweder H oder OH zu ergänzen sind, um zur vollständigen Hexoseformel zu gelangen. Die C-Atome werden ebenfalls ausgelassen².



¹ WOHL, A., u. K. FREUDENBERG: B. 56, 309 (1923).

² WOHL, A., u. K. FREUDENBERG: B. 56, 312 (1923).



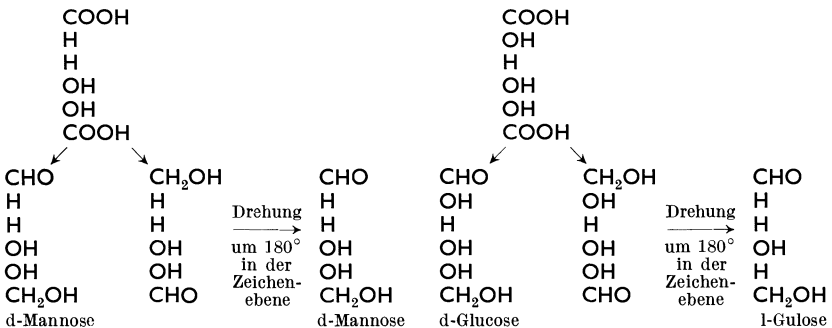
Unter Benutzung folgender experimenteller Tatsachen gelingt es, aus den acht zur Verfügung stehenden Hexoseformeln des oberen Teiles diejenige Raumordnung festzulegen, die der d (+) Glucose zukommt. Wir brauchen nur die eine Hälfte des Schemas zu betrachten.

1. Glucose und Mannose sind epimer, beide sind daher eines der obigen vier Paare der Hexosen.

2. Oxydation des $\text{H}-\text{C}=\text{O}$ und $-\text{CH}_2\text{OH}$ zur Dicarbonsäure führt zu einer *optisch aktiven* Zuckersäure. Damit scheidet Paar I und IV wegen der symmetrischen Formeln Ia und IVa aus.

3. Abbau nach RUFF oder WOHL und nachfolgende Oxydation läßt wieder eine *aktive Trioxyglutarsäure* entstehen. Von den zur Wahl stehenden Formeln Vb und VIa scheidet aus Symmetriegründen VIa und damit das Paar III aus. Es bleibt daher nur noch das Paar II übrig, in dem nun a und b auf die Glucose- und Mannoseformel verteilt werden müssen.

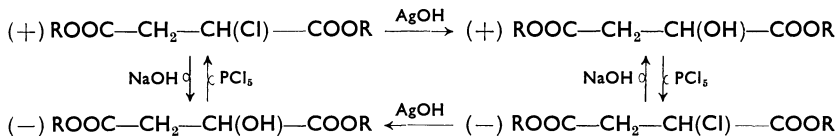
4. Die Manno-Zuckersäure liefert bei der Reduktion ihres Lactons nur einen Zucker, während die Gluco-Zuckersäure bei gleicher Behandlung neben Glucose noch einen zweiten Zucker, die 1-Gulose entstehen läßt.



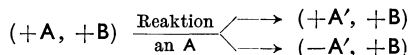
Somit kommt der d (+) Glucose die Raumformel IIa zu.

Bei dieser Ableitung der Glucoseformel werden im wesentlichen nur Schlüsse auf die Gleichheit oder Ungleichheit an je zwei asymmetrischen C-Atomen benutzt. Mit der willkürlichen Festlegung des d (+) Glycerinaldehyds als Bezugspunkt ist somit unter Benutzung einiger experimenteller Tatsachen auch die kompliziertere d-Glucoseformel in räumlicher Hinsicht eindeutig beschrieben. Reaktionen an den Asymmetrie-C-Atomen selbst werden bei dieser Ableitung vermieden.

Wie zuerst P. WALDEN¹ erkannte, können nämlich Reaktionen, die sich am Asymmetriezentrum abspielen, zu einer *Umkehr* der ursprünglichen Raumkonfiguration führen. Das klassische Beispiel hierfür ist der von WALDEN eingehend untersuchte Chlorbernsteinsäureester. Mit Ag₂O entsteht aus dem (+) rechtsdrehenden Chlorbernsteinsäureester ein rechtsdrehender Äpfelsäureester, der mit PCl₅ behandelt den (–) linksdrehenden Chlorbernsteinsäureester liefert. Es läßt sich so ein Kreisprozeß aufstellen, der von einem Antipoden ausgehend über eine Reihe von optischen Umkehrungen schließlich wieder zu dem räumlich gleichen Ausgangsstoff zurückführt. An welchen Stellen hierbei die „WALDENSche Umkehr“² eintritt, kann man zunächst nicht sagen. Spätere Untersuchungen von K. FREUDENBERG³ und R. KUHN⁴, die mittels anderer Methoden (vgl. S. 45/46) eine eindeutige *Raumstruktur*-bestimmung ermöglichten, zeigen, daß bei dem mit einem \rightarrow versehenen Reaktionen die Umkehr stattfindet.



Hieraus ergibt sich zunächst, daß der neu eintretende Substituent bei Reaktionen am asymmetrischen C-Atom *nicht* immer an die Stelle des verdrängten tritt. Das leitende Prinzip der Strukturlehre, nach dem bei Substitutionsreaktionen der neu eintretende Substituent die Stelle des verdrängten einnimmt und die Struktur der Verbindung so weitgehend wie möglich gewahrt bleibt, gilt demnach *nicht* bei der Betrachtung der räumlichen Anordnung im Molekül. Selbstverständlich bleibt die WALDENSche Umkehr nicht auf Verbindungen mit *einem* Asymmetriezentrum beschränkt, sondern ist auch bei Anwesenheit *mehrerer* Asymmetriezentren möglich. Sie ist hier besonders leicht zu erkennen, da die entstehenden optischen Isomeren Diastereomere sein müssen.



¹ WALDEN, P.: B. **29**, 133 (1896); **30**, 2795, 3146 (1897); **32**, 1833, 1855 (1899).

² Den Ausdruck prägte E. FISCHER: B. **39**, 2895 (1906). Zusammenfassende Darstellung. P. WALDEN: Optische Umkehrerscheinungen. Braunschweig 1919. Siehe auch B. **58**, 259 (1925). — P. PFEIFFER: WALDENSche Umkehrung in „Organische Molekülverbindungen“. 2. Aufl. S. 401, 405. Stuttgart 1927.

³ FREUDENBERG, K.: B. **61**, 1083 (1928).

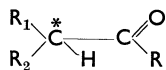
⁴ KUHN, R., u. Th. WAGNER-JAUREGG: B. **61**, 504 (1928).

So findet man z. B., daß die (+) Weinsäure oder die (–) Milchsäure in ihrem konfigurativen Aufbau dem (+) Glycerinaldehyd entsprechen, daher als d (+) Weinsäure bzw. d (–) Milchsäure zu formulieren sind. Allgemein geht hieraus hervor, daß gleichsinnigen Drehungen *nicht* ein gleichartiger räumlicher Aufbau entsprechen muß.

Die weiteren Untersuchungen an natürlich vorkommenden oder als Spaltprodukte von Naturstoffen auftretenden Verbindungen haben gezeigt, daß alle diese Verbindungen unter sich den gleichen räumlichen Aufbau besitzen. So gehören z. B. alle wichtigen, als Spaltprodukte natürlicher Eiweißstoffe vorkommenden Aminosäuren zur l-Reihe. In dem Vorkommen von Stoffen der d-Reihe in bösartigen Geschwülsten sieht F. KÖGL¹ einen möglichen Zusammenhang mit der Entstehung der Krebskrankung.

Sind zur Bestimmung der Raumanordnung verschiedener Verbindungen keine direkten chemischen Methoden anwendbar, so greift man auf Vergleiche der physikalischen Eigenschaften zurück. Auf diese Methoden (optische Superposition, optische Verschiebung, Bestimmung der Dissoziationskonstanten von Säuren u. a.) kann hier nicht näher eingegangen werden.

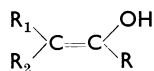
Racemisierung. Die Reaktionen an einem asymmetrischen C-Atom brauchen nicht immer so zu verlaufen, daß die Konfiguration des optischen Antipoden entsteht — WALDENSche Umkehrung — oder auch die ursprüngliche Konfiguration erhalten bleibt, es kann auch der Fall eintreten, daß eine Reaktion zur Bildung gleicher Teile der Antipoden führt, es tritt eine *Racemisierung* ein. Man versteht hierunter den freiwillig oder mit chemischen Mitteln bewirkten Übergang eines der optischen Antipoden in das Racemat². Dieser Vorgang kann verschiedene Ursachen haben. So entsteht vielfach bei Reaktionen am asymmetrischen Zentralatom ein Racemat, d. h. die Substitutionsreaktion führt nicht wie bei der WALDENSchen Umkehrung ausschließlich zum optischen Antipoden, sondern zum konfigurativ gleichen und entgegengesetzten Reaktionsprodukt in annähernd gleichen Mengen. Wichtig ist ferner der Fall, daß ein asymmetrisches Molekül während der Reaktion in ein symmetrisches übergeht, aus dem durch geeignete Reaktionen erneut das gleiche asymmetrische Ausgangsmolekül entstehen kann. Wegen des gleichen Energieinhalts der optischen Antipoden müssen bei dieser Umwandlung beide Antipoden in gleichen Mengen entstehen. Im Endergebnis der Reaktion erhält man also ein Racemat: es ist vollständige Racemisierung eingetreten. Hierfür ein Beispiel: Ein asymmetrisches C-Atom der folgenden Verbindung



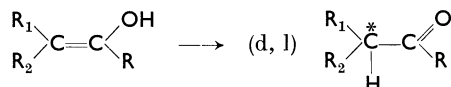
¹ KÖGL, F., J. ERXLEBEN u. A. M. AKKERMANN: 1. Mitt. H. **258**, 57 (1939) sowie Verh. Kon. Nederl. Akad. Wetensch. Amsterdam II, Teil 38, Nr 1; 2. Mitt. H. **261**, 141 (1939).

² Über einen möglichen Zusammenhang zwischen der Racemisierung und dem Altern der Organismen vgl. W. KUHN, Ang. Ch. **49**, 215 (1936).

geht durch Enolisation — ein Vorgang, den wir später (Kap. V) ausführlich betrachten werden — in die Anordnung



über, die kein asymmetrisches C-Atom mehr enthält. Wandert nun das H-Atom der OH-Gruppe wieder an seinen alten Platz unter Rück-



bildung des Asymmetriezentrums, so müssen wegen ihres gleichen Energieinhalts gleiche Mengen der optischen Antipoden entstehen, die Verbindung ist durch *intermediäre Enolbildung racemisiert* worden. Solche Reaktionen können sich auch der WALDENschen Umkehr überlagern, so daß z. B. im Endergebnis teilweise Racemisierung und teilweiser Übergang in den Antipoden zum Ausdruck kommt. Daß optische Antipoden trotz gleichen Energieinhalts existenzfähig sind und nicht sofort ineinander übergehen, liegt daran, daß zum Übergang der einen in die andere Form eine erhebliche Energie, eine Aktivierungsenergie erforderlich ist. Beide Antipoden sind stabil, solange sie durch einen „Energieberg“ voneinander getrennt sind (s. Abb. 16).

Ihre Stabilität ist daher von der Höhe des Energieberges abhängig. Das Gleichgewicht wird dann erreicht, wenn gleichviele Moleküle der optischen Antipoden in der Zeiteinheit ineinander übergehen, mit anderen Worten: wenn Racemisierung eingetreten ist.

Die Verhältnisse werden etwas komplizierter bei der Betrachtung von Racemisierungsvorgängen von Stoffen mit mehreren verschiedenen asymmetrischen C-Atomen, da hier neben vollständigen auch *partielle Racemisierungen* einzelner Asymmetriezentren möglich sind. Da bei einer partiellen Racemisierung keine optischen Antipoden, sondern Diastereomere (verschiedener Energieinhalt!) entstehen, sind im Gleichgewicht keine äquimolekularen Mengen der Komponenten vorhanden. Die Bildung des einen oder des andern Diastereomeren kann daher unter den Versuchsbedingungen weit überwiegen. Ein bekanntes Beispiel hierfür ist die Umwandlung der d-Mannonsäure in d-Gluconsäure, die unter dem Einfluß eines Katalysators, Chinolin, erfolgt (möglicherweise über intermediäre Enolbildung) und die sich zur präparativen Gewinnung eines Diastereomeren verwenden läßt¹ (siehe folgende Seite). Schließlich gehört hierher auch die *Mutarotation*. Darunter versteht

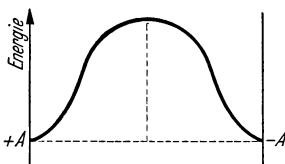
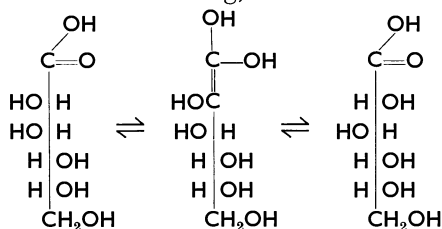


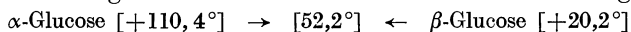
Abb. 16. Schematische Darstellung der Aktivierungsenergie von optischen Antipoden bei ihrem wechselseitigen Übergang.

¹ Die von LOBRY DE BRUYN gefundene Umlagerung der d-Glucose \rightleftharpoons d-Fruc-tose \rightleftharpoons d-Mannose verläuft in alkalischer Lösung ebenfalls über eine Keto \rightleftharpoons Enol-Umwandlung. In neutraler Lösung scheint ein anderer Reaktionsweg beschritten zu werden. Vgl. hierzu die Untersuchungen der Hexoseumlagerung in D₂O von H. FREDENHAGEN u. K. F. BONHOEFFER: Ph. Ch. (A) **181**, 392 (1938).

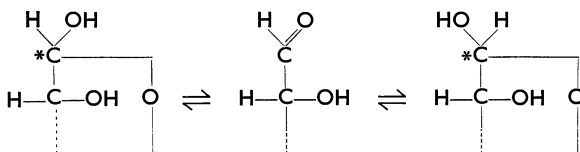
man die Änderung des optischen Drehvermögens eines Stoffes beim Auflösen bzw. Stehen seiner Lösung, eine Erscheinung, die vor allem



in der Zuckerreihe beobachtet worden ist. Sie beruht auf der Einstellung eines Gleichgewichtes diastereomerer Formen in Lösung, z. B.



d. h. intermediär verschwindet das Asymmetriezentrum (Ringöffnung unter Bildung der Aldehydform¹), und es findet ein Übergang in die diastereomere Form statt (erneuter Ringschluß). Die Mutarotation ist daher eine partielle Racemisierung besonderer Art.

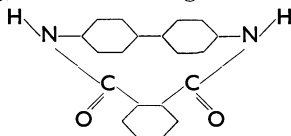


Schließlich kann eine Racemisierung auch dann stattfinden, wenn z. B. durch Zufuhr von Energie die Behinderung der freien Drehbarkeit aufgehoben wird. Dann handelt es sich um aktive Formen, die ihre Existenz eben dieser Behinderung der freien Drehbarkeit verdanken².

Die im vorangehenden dargelegten Bedingungen zum Auftreten einer optischen Aktivität haben in neuerer Zeit durch Auffindung von Isomeren in der Diphenylreihe eine glänzende Bestätigung erfahren. Unter bestimmten Bedingungen geben Derivate des Diphenyls, Terphenyls und andere Verbindungen Anlaß zum Auftreten einer Molekülasymmetrie, die sich in der optischen Spaltbarkeit geeigneter Derivate zu erkennen gibt. Der Weg, der zu der Erkenntnis dieser besonderen Isomerie führte, ging von einer falschen Ansicht KAUFLEERS über den räumlichen Bau des Diphenyls aus. Es ist reizvoll und lehrreich, diese Entwicklung kurz zu betrachten.

b) Atropisomerie (Molekülasymmetrie durch Behinderung der freien Drehbarkeit).

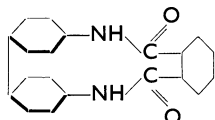
KAUFLEER³ behandelte Benzidin mit Phtalsäureanhydrid und erhielt dabei eine Verbindung, für die er folgende Formel aufstellte:



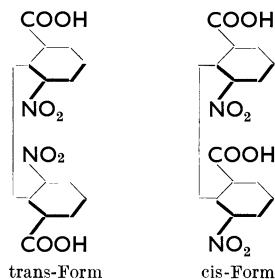
¹ Vgl. hierzu R. KUHN u. L. BIRKOFER: B. **71**, 1535 (1938).

² Vgl. den folgenden Abschnitt. ³ KAUFLEER: B. **40**, 3250 (1907).

Infolge der großen räumlichen Entfernung der beiden Aminogruppen in dieser Verbindung nahm KAUFLE^R an, daß dieser Verbindung ein anderes sterisches Aufbauprinzip zugrunde liegt. Er gelangte so zu der Vorstellung, daß im Benzidin und auch im entsprechenden Grundkohlenwasserstoff, dem Diphenyl, die beiden Benzolringe nicht koaxial, sondern in zwei parallel übereinanderliegenden Ebenen angeordnet sind. Dann läßt sich die Existenz der obigen Verbindung infolge der benachbarten Lage der beiden Aminogruppen, die eine zum Ringschluß geeignete Stellung einnehmen, gut verstehen.



Später wurden von CHRISTIE und KENNER¹ im Sinne eines schon früher von KING² und THORPE³ vorgeschlagenen Gedankenganges eine Nachprüfung dieser Vorstellungen durchgeführt. Bei Richtigkeit der KAUFLE^Rschen Ansichten von der gefalteten Struktur des Diphenyls müssen bei geeigneter Substitution cis- und trans-isomere Formen existieren:



In der Tat erwies sich die aus 2-Chlor-3-Nitrobenzoesäure mit Kupferpulver nach ULLMANN hergestellte 2,2'-Dinitrodiphensäure als verschieden von einer bereits früher hergestellten 2,2'-Dinitrodiphensäure, ja die neue Verbindung ließ sich sogar in optische Antipoden spalten. Beides stand mit der cis-trans-Isomerie nach KAUFLE^R in Übereinstimmung, zeigt doch die trans-Form weder eine Symmetrieebene noch ein Symmetriezentrum, sie muß demnach in optische Antipoden spaltbar sein.

Diese im Jahr 1922 durchgeführten Versuche fanden 4 Jahre später eine überraschende Aufklärung. R. KUHN⁴, TURNER⁵ und SIRCAR⁶ stellten bei einer systematischen Nacharbeitung der KAUFLE^Rschen Versuche fest, daß die vermeintlichen Ringverbindungen gar nicht existieren, sondern eine offene Struktur mit einer freien Aminogruppe besitzen.

¹ CHRISTIE u. KENNER: Soc. **121**, 614 (1922).

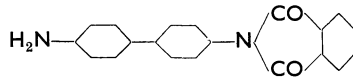
² KING: Pr. chem. Soc. **30**, 249 (1914). ³ THORPE: Soc. **119**, 535 (1921).

⁴ KUHN, R.: A. **455**, 255 (1927).

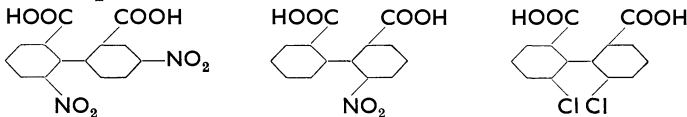
⁵ TURNER: Soc. **1926**, 2042, 2476.

⁶ SIRCAR: J. Soc. chem. Ind. **5**, 397 (1928).

Dem obigen Monophthaloylbenzidin von KAUFLEER kommt daher die folgende Formel zu:



Auch die Messung der Dipolmomente 4,4'-substituierter Diphenyle lieferte das Moment $\mu = 0$, ein Ergebnis, das nur mit einer koaxialen Stellung der Phenylkerne vereinbar ist. Damit brach die KAUFLEERSche Hypothese einer gefalteten Struktur des Diphenyls zusammen. Weiterhin stellten CHRISTIE, HOLDERNESS und KENNER¹ fest, daß die angebliche cis-Form der 2,2'-Dinitrodiphensäure in Wirklichkeit die stellungsisomere 2,4'-Dinitrodiphensäure ist, deren Spaltung in optische Antipoden allerdings ebenfalls durchgeführt werden konnte. Ferner gelang die Spaltung einer Reihe anderer Diphenylderivate, z. B. der 6-Nitro-2,2'-Diphensäure sowie der 2,2'-Dichlor-6,6'-diphensäure in optische Antipoden.



Allen diesen in optische Antipoden zerlegbaren Verbindungen ist die Anwesenheit von 3 oder 4 ortho-ständigen Substituenten im Diphenylsystem gemeinsam. Da fernerhin die beiden Phenylkerne koaxial zueinander stehen müssen, sahen CHRISTIE und KENNER den Grund für das Auftreten einer molekularen Asymmetrie (die Verbindungen enthalten kein asymmetrisches C-Atom, das Molekül als Ganzes muß daher asymmetrisch sein!) darin, daß die beiden Benzolringe *nicht* in derselben Ebene liegen. Unter dieser Voraussetzung lassen sich von den genannten Diphensäuren zwei spiegelbildlich isomere Formen konstruieren. Z. B.:

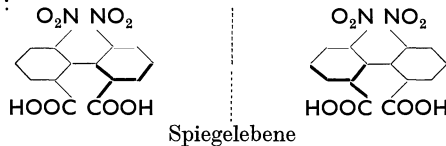
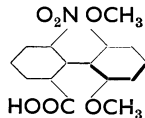


Bild und Spiegelbild sind nicht miteinander zur Deckung zu bringen, diese Stoffe besitzen weder eine Symmetrieebene noch ein Symmetriezentrum, sie sind in optische Antipoden spaltbar.

Wie ADAMS² und Mitarbeiter fanden, müssen aber beide Ringe nicht nur orthoständig, sondern auch unsymmetrisch substituiert sein; denn anderenfalls läßt sich, wie das Beispiel der 2-Nitro-2',6'-Dimethoxy-diphenylcarbonsäure (6) zeigt, keine Spaltbarkeit erzielen.



¹ CHRISTIE, HOLDERNESS u. KENNER: Soc. **1926**, 671.

² ADAMS: Eine zusammenfassende Darstellung dieses Gebiets mit ausführlicher Angabe des Schrifttums findet sich bei H. HILLEMANN: Ang. Ch. **50**, 438 (1937).

Die Verbindung besitzt als Symmetrieebene den linken Kern auch dann, wenn beide Phenylkerne sich nicht mehr in derselben Ebene befinden.

Wie ist nun diese besondere Art der Isomerie zu erklären? Beide Phenylkerne sind durch eine einfache Kohlenstoffatombindung miteinander verbunden und daher an sich um diese Verbindungslinie als Achse frei drehbar. Demgemäß läßt sich auch die unsubstituierte Diphensäure nicht in optische Antipoden spalten. Ihre nach obigem Schema formal konstruierbaren Antipoden gehen durch Drehung eines Kerns (180°) um die Kernverbindungslinie ineinander über. CHRISTIE und KENNER¹ gelangten so zu der Vorstellung, daß infolge der räumlich ausgedehnten ortho-Substituenten in den optisch aktiven Diphenylderivaten eine *Behinderung der freien Drehbarkeit der beiden Phenylkerne um ihre gemeinsame Achse vorhanden ist*. Infolge dieser Behinderung der freien Drehbarkeit wird die nicht koplanare Lagerung der beiden Benzolringe stabilisiert und so die Voraussetzung zur Existenz asymmetrischer und in optische Antipoden spaltbarer Verbindungen geschaffen. Man nennt daher diese Art von Isomerie „*Atropisomerie*“ oder auch „*Behinderungsymmetrie*“.

Dieser qualitativen Deutung des Einflusses der ortho-Substituenten wurde von MEISENHEIMER² und MILLS³ eine weitgehend richtige, quantitative Grundlage gegeben. Die Bedingung zum Auftreten einer nicht koplanaren Form des Diphenylsystems ist offenbar die Verhinderung des Hindurchschwingens der einzelnen Kerne durch ihre gemeinsame, ebene Lagerung. Die Existenzbedingung der atropisomeren Formen wird daher durch die räumliche Größe, also die mechanische Raumbeanspruchung oder, was dasselbe ist, durch die Größe des Wirkungsbereichs der Elektronenhüllen der ortho-ständigen Substituenten gegeben sein. Wenn das der Fall ist, muß sich diese Existenzbedingung aus den bekannten Atomabständen für eine Reihe von Verbindungen berechnen lassen.

MEISENHEIMER und MILLS sowie STANLEY und ADAMS⁴ haben eine Reihe solcher Verbindungen durchgerechnet. Zur Darstellung der räumlichen Verhältnisse benutzen sie folgendes Bild:

Die Atombindung wird durch zwei sich berührende Kugeln dargestellt, deren Radien als Atomradien und deren Entfernung zwischen den Kugelmittelpunkten als Atomabstand angesehen werden. Die Mittelpunkte der ortho-Substituenten liegen in der Verlängerung der Verbindungslinie vom Benzolkernmittelpunkt zu den Zentren der Ringatome C_2 , C'_2 , C_6 , C'_6 , setzen also wie üblich unter einem Winkel von 60° an der Diphenylachse an. Für die Abstände C—C (aromatisch) werden $1,42 \text{ \AA}$ und für C_1 — C'_1 $1,48 \text{ \AA}$ eingesetzt. Daraus berechnet sich für den Abstand C_2 — C'_2 der Wert $2,90 \text{ \AA}$ ($0,71 + 1,48 + 0,71 \text{ \AA}$) (siehe

¹ CHRISTIE u. KENNER: Zit. S. 49.

² MEISENHEIMER: B. **60**, 1425 (1927).

³ MILLS: J. Soc. chem. Ind. **45**, 884, 905 (1926).

⁴ ADAMS: Am. Soc. **52**, 1200, 4471 (1930). Zusammenfassende Darstellung. YUAN u. ADAMS: Chem. Rev. **12**, 261—338 (1933).

Abb. 17). Man bezeichnet als Interferenzwert „ J “ die Differenz zwischen der Summe d_s der Atomabstände der Substituenten an den zugehörigen Ring-C-Atomen C_2 und C'_2 und der Größe 2,90. Die Zahl 2,90 ist entsprechend nebenstehender Abbildung als Bezugszahl so gewählt, weil sie für den Fall der Berührung gleich großer Substituenten gleich der Summe d_s wird. Dann ist der Grenzfall vorhanden, in dem gerade die Möglichkeit zum Auftreten oder Nichteintreten der Behinderung der freien Drehbarkeit gegeben ist. Für $J = d_s - 2,90 > 0$

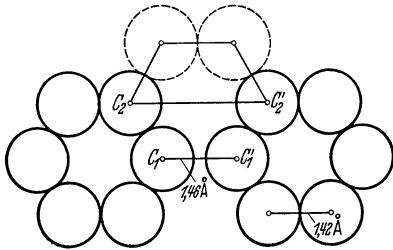


Abb. 17. Schematische Darstellung der Raumerfüllung von ortho-Substituenten im Diphenylsystem.

ist Behinderung, für $J = d_s - 2,90 < 0$ aber freie Drehbarkeit zu erwarten. Sind 4 verschiedene Substituenten vorhanden, so ist die freie Drehbarkeit dann behindert, wenn mit $J_1 = d_s(A_1B_2) - 2,90$ und $J_2 = d_s(A_2B_1) - 2,90$:

$$\frac{J_1 + J_2}{2} > 0$$

ist. Es genügt hier nicht, wenn

$$J_1 = d_s(A_1B_2) - 2,90 > 0 \quad \text{oder etwa} \quad d_s(A_1A_2) - 2,90 > 0$$

ist. Die Behinderung der freien Drehbarkeit muß also sowohl beim Drehen der Kerne in der einen wie in der anderen Richtung erfolgen.

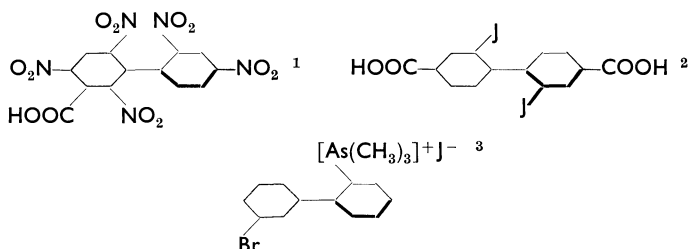
Diese rein mechanische Auffassung hat sich zum Aufsuchen spaltbarer Atropisomerer im allgemeinen sehr gut bewährt. In der folgenden Tabelle 8¹ sind die Atomabstände, die d_s - und J -Werte sowie die optische Spaltbarkeit einiger Diphenylderivate wiedergegeben.

Tabelle 8.

Atomabstände (C-aromatisch)	Å	4 Gruppen in ortho-Stellung o	d_s	J	Spaltbarkeit experimentell gefunden.
C—H	0,94—1,04	H H	1,88	-1,02	—
C _{arom.} —C _{arom.}	1,42	Br H	2,82	-0,08	(+)
=C—C=	1,48	J H	2,94	+0,04	+
C—F	1,39	COOH H	2,50	-0,40	—
C—Cl	1,69	NO ₂ H	2,86	-0,04	—
C—Br	1,88	F F	2,78	-0,12	—
C—J	2,00	F NH ₂	2,95	+0,05	+
C—CH ₃	1,50	Cl COOH	3,25	+0,35	+
C—NH ₂	1,56	Cl Cl	3,38	+0,48	+
C—NO ₂	1,92	NO ₂ COOH	3,48	+0,58	+
C—OH	1,45	CH ₃ CH ₃	3,00	+0,10	+
C—COOH	1,56	F COOH	2,95	+0,05	+
C—OCH ₃	1,45	CH ₃ NH ₂	3,06	+0,16	+

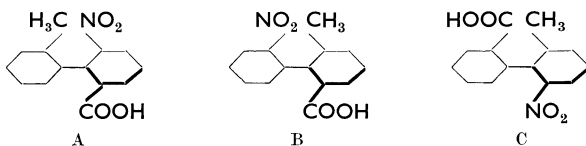
¹ Vgl. hierzu auch BROCKWAY: Rev. mod. Physics 8, Nr 5 (1936) u. Anm. 4, ADAMS, vorige Seite.

Aus der sehr guten Übereinstimmung der theoretisch ableitbaren Spaltbarkeit orthosubstituierter Diphenylderivate mit den experimentellen Befunden folgt, daß die Existenz und Stabilität von Atropisomeren in erster Linie von der Größe der ortho-Substituenten abhängig ist. Bei genügend großen Substituenten sollte man daher auch dann Spaltbarkeit in optische Antipoden erwarten, wenn nur drei, zwei, ja sogar nur *eine* ortho-Stellung mit einem Substituenten besetzt ist. Solche Stoffe konnten in der Tat aufgefunden werden, wie folgende Beispiele zeigen:



Die Spaltbarkeit von Stoffen mit zwei oder einem ortho-Substituenten ist ein glänzender Beweis für die Richtigkeit der Annahme von CHRISTIE und KENNER sowie der Überlegungen von MEISENHEIMER und MILLS. Für die Konfiguration o, o'-disubstituierter, nichtspaltbarer Diphenyle läßt sich folgern, daß auch in diesen Fällen keineswegs eine koplanare Konfiguration des Moleküls vorzuliegen braucht. Beide Ringebenen können gegeneinander um einen bestimmten Winkel gedreht sein, ohne daß die gegenseitige Behinderung der Substituenten zum Auftreten stabiler Atropisomere ausreichend ist.

Trotz der glänzenden Bestätigung der mechanischen Theorie der behinderten Drehbarkeit orthosubstituierter Diphenylderivate zeigen eine Reihe anderer Versuche, daß diese Forderung der Theorie nicht immer ausreichend zur Erklärung der beobachteten Isomerien ist. So hat z. B. die genauere Untersuchung der Stabilität der drei stellungsomeren Diphenylderivate⁴



mit stets gleichem Interferenzwert ($J = +0,06$) gezeigt, daß die Stabilität von A über B zu C ansteigt. Auch die Untersuchung der Wirkung gleicher Substituenten in anderen Stellungen als in 2, 6 oder

¹ STEARNS u. ADAMS: Am. Soc. **52**, 2070 (1930).

² SCARLE u. ADAMS: Am. Soc. **55**, 1649 (1933); **56**, 2112 (1934).

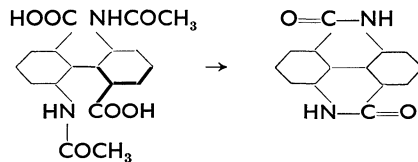
³ LESSLIE u. TURNER: Soc. **1933**, 1588.

⁴ STOUGHTON u. ADAMS: Am. Soc. **52**, 5263 (1930). Vgl. ferner R. ADAMS u. H. R. SNYDER, die über den Einfluß von Substituenten in der 4-Stellung des 2-Nitro-6-carboxy-2'-methoxy-biphenyls auf die Racemisierung berichten. Cl verzögert, NO_2 und CH_3 beschleunigen, und Br läßt die Racemisierung unbeeinflusst. Am. Soc. **60**, 1411, 1489 (1938).

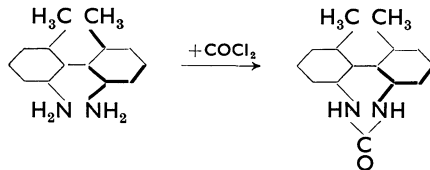
2', 6' läßt einen Einfluß der 3- bzw. 3'-ständigen Substituenten auf die Stabilität der Isomeren erkennen. Man kommt so zu dem Schluß, daß die Raumerfüllung der ortho-Substituenten überwiegend verantwortlich für die Existenz der Atropisomeren zu machen ist, unterstützt von feineren Einflüssen anderer Art, wie etwa der polaren Ladungsverteilung der am Kern haftenden Atome oder Atomgruppen. (Induktive Effekte.)

Ein exaktes Maß für die Beständigkeit der Atropisomeren ist die *Aktivierungsenergie* der *Racemisierung*, die man aus dem Temperaturkoeffizienten der monomolekularen Racemisierungsreaktion gewinnen kann. Die Racemisierung der 2, 4'-Dinitrodiphenylsäure verlangt eine Aktivierungsenergie von 26 Cal/Mol,¹ die von 2, 2'-Diamino-ditolyl (6, 6') 45,1 Cal/Mol.² Die Absolutbeträge dieser Aktivierungsenergien, die ein Maß für die Energie zum Durchdrehen der Molekülhälften in eine Ebene darstellen, liegen in der Größenordnung der Joddissoziation $J_2 \rightleftharpoons 2 J + 28,5 \text{ Cal}$ bzw. der Umlagerungsenergie cis-trans-Isomere ineinander. Allerdings spricht ein Befund von R. KUHN und WAGNER-JAUREGG³ für eine katalytische Beeinflussung der Racemisierung durch OH-Ionen des Glases, so daß diese Zahlen vorsichtig zu bewerten sind.

Eine weitere, sehr verständliche Möglichkeit der Racemisierung liegt in der Ringschlußreaktion geeigneter ortho-Substituenten des Diphenylsystems. So geht z. B. die Aktivität der 2, 2'-Diacetyl-amino-diphenylsäure (6, 6') beim Verseifen infolge doppelten Ringschlusses zum Dilaktam verloren⁴.



Dagegen tritt Racemisierung bei Ringbildung nicht ein, wenn der entstehende Ring mehr als 6 Glieder hat und nicht eben ist. Beispielsweise entsteht nach SAKO⁵ aus aktivem 2,2'-Diamino-ditolyl (6,6') durch Umsetzung mit Phosgen eine aktive Verbindung mit einem 7-gliedrigen Ring.



Auch die Reaktion des aktiven 2, 2'-Diamino-dinaphtyls (1, 1') mit Benzil führt zu einem System mit einem neuen, unebenen Ring. Die

¹ KUHN, R., u. ALBRECHT: A. **455**, 272 (1927); **458**, 221 (1927).

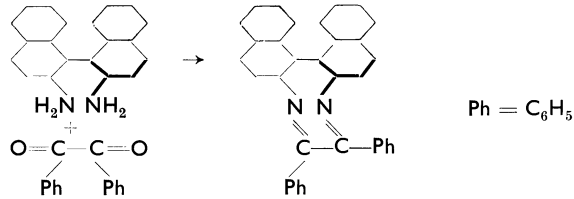
² KISTIAKOWSKY u. SMITH: Am. Soc. **58**, 1043 (1936).

³ KUHN, R., u. WAGNER-JAUREGG: Naturwiss. **17**, 103 (1929).

⁴ MEISENHEIMER u. HÖRING: B. **60**, 1425 (1927).

⁵ SAKO: Mem. Coll. Engng., Kyushu. Imp. Univ. **6**, 263 (1932).

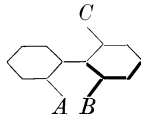
Verbindung ist durch eine besonders hohe Drehung der Schwingungsebene des polarisierten Lichtes ausgezeichnet¹.



Schließlich ergibt die Aufhydrierung der beiden Phenylringe des Diphenyls inaktive, nicht spaltbare Verbindungen, da der nichtebene Bau der Cyclohexanringe und die größeren aliphatischen Atomabstände die gegenseitige Behinderung der freien Drehbarkeit aufheben¹.

Schon das oben genannte Beispiel des Dinaphtylderivates zeigt, daß die Atropisomerie nicht nur auf Diphenylsysteme beschränkt ist. Zweifache Diazotierung des 2, 2'-Diamino-1, 1'-dinaphtyls und Kuppelung mit Resorcin oder H-Säure läßt optisch aktive Azofarbstoffe mit dem sehr hohen Drehungsvermögen von $[\alpha]_D^{20} = -3230^\circ$ (in Pyridin) entstehen. Weiterhin ist die 1, 1'-Dianthrachinonyl-dicarbonssäure (2, 2') in sehr stabile optische Antipoden spaltbar, die z. B. durch Verküpen und nachfolgende Aufoxydation nicht racemisiert werden².

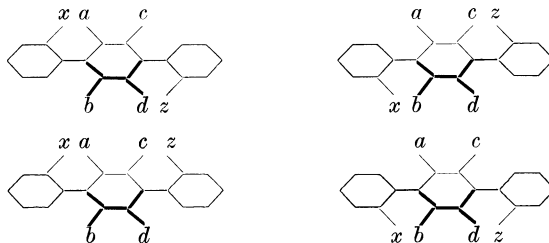
Ersetzt man in der aktiven Verbindung



den Substituenten *A* durch einen anderen, so ist infolge der Reaktion am sterisch wichtigen Teil des Moleküls mit einer WALDENSCHEM Umkehr zu rechnen. Einige Versuche sind in dieser Richtung schon durchgeführt worden. Es gelingt, das 6-Nitro-2-methyl-diphenyl-carbonsäureamid (2') nach HOFMANN zum 2'-Amin abzubauen, ohne daß aber WALDENSCHE Umkehr oder Racemisierung eintritt³ (vgl. hierzu Kap. V, S. 340).

Die an Diphenylderivaten beobachtete Isomerie hat sich auch ohne Einschränkung auf *Polyphenylsysteme*, auf *heterocyclische*, ja sogar geeignete *offenkettige Verbindungen* übertragen lassen.

Von einem zweifach tri-ortho-substituierten Terphenylderivat muß es zwei Paare optisch aktiver Formen geben, nämlich

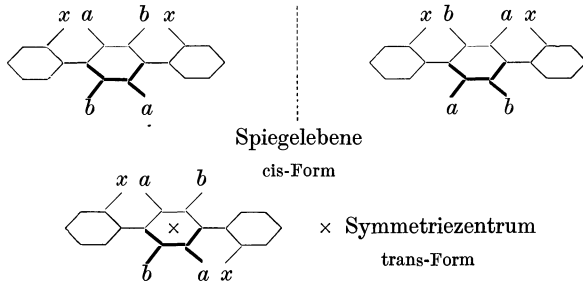


¹ KUHN, R., u. GOLDFINGER: A. **470**, 183 (1929) — KUHN, R., u. ALBRECHT: A. **465**, 282 (1928).

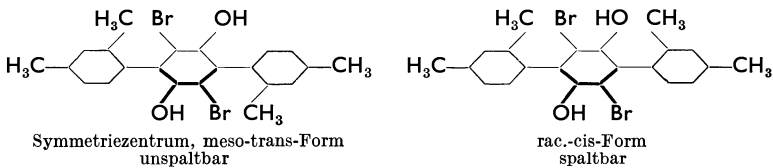
² KUHN, R., u. ALBRECHT: A. **464**, 91 (1928).

³ BELL: Soc. **1934**, 835.

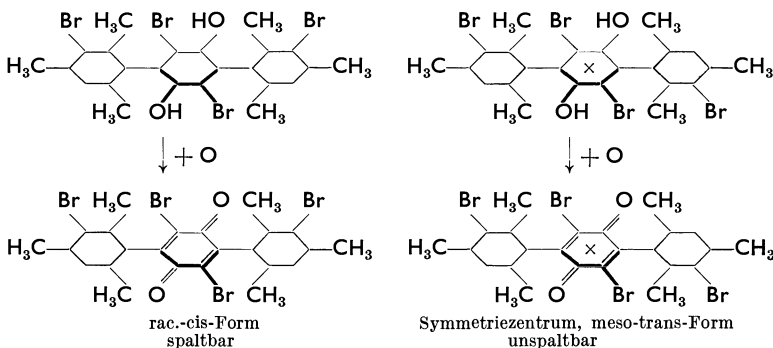
Dieser, einer Verbindung mit zwei asymmetrischen C-Atomen entsprechende Fall, ist experimentell noch nicht verwirklicht worden. Wohl aber ist die Isomerie einer Verbindung untersucht, in der $a = d$, $b = c$ und $x = z$ ist. Hier gibt es nur drei isomere Formen, eine in aktive Komponenten spaltbare und eine unspaltbare Verbindung:



Die cis-Form hat weder Symmetrieebene noch -zentrum, ist demnach in optische Antipoden spaltbar, wohingegen die trans-Form ein Symmetriezentrum besitzt und deshalb unspaltbar ist. Dieser Fall gleicht einer Verbindung mit zwei asymmetrischen, aber gleichen C-Atomen wie in der Weinsäure. Er ist von BROWNING und ADAMS¹ am 2, 5-Dibrom-3, 6-di-(2, 4-dimethylphenyl)-hydrochinon experimentell bestätigt worden.



Sind auch noch die beiden letzten ortho-Stellungen in den endständigen Phenylkernen mit Substituenten besetzt, so führt die Dehydrierung dieser Verbindung zu optisch aktiven Chinonen².



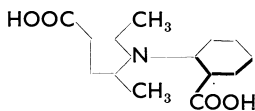
Hier ist der erste Fall eines aktiven para-Diphenylchinons der Terphenylreihe gegeben, was im Hinblick auf die Tatsache bemerkens-

¹ BROWNING u. ADAMS: Am. Soc. **52**, 4098 (1930). — ADAMS, R., u. T. L. CAIRES: Am. Soc. **61**, 2179 (1939).

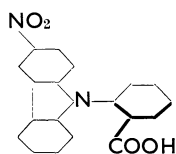
² KNAUF, SHILDNECK u. ADAMS: Am. Soc. **56**, 2109 (1934).; **53**, 343, 2203 (1931).

wert ist, daß bisher optische Aktivität von Pilzfarbstoffen mit gleichem Kerngerüst nicht beobachtet wurde. Substituierte Quaterphenyle sind noch nicht untersucht worden.

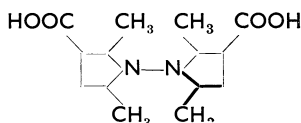
Zahlreich sind die Kombinationen mit *heterocyclischen Ringen*, die bei geeigneter ortho-Substitution ebenfalls in optische Antipoden spaltbar sind. So ist nach ADAMS¹ die Spaltung des Phenyl-pyrrol-derivates



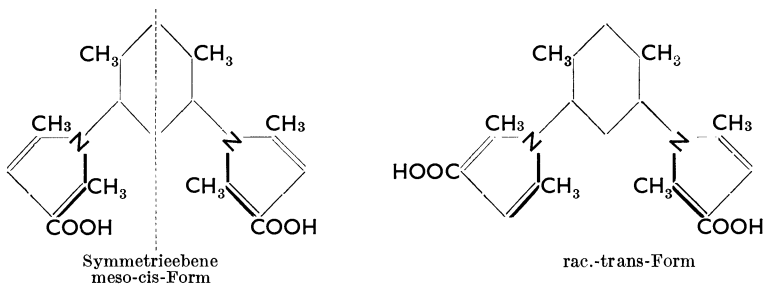
ferner des Carbazolderivates



des Dipyrryls²

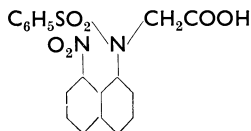


der Dipyrrylbenzole, z. B.³



(Analoga zum Terphenylsystem) möglich. In der letzteren Verbindung ist infolge der meta-Stellung der Pyrrolringe am Benzolkern die cis-Form die unspaltbare meso-Form, während für paraständige Ringe am Benzolkern, wie wir vorhin gesehen haben, das Umgekehrte der Fall ist.

Bei geeigneten *offenkettigen Verbindungen* tritt wiederum durch Behinderung der freien Drehbarkeit eine Existenzmöglichkeit optisch-aktiver Formen auf. Dies ist z. B. von MILLS⁴ an folgender Verbindung gezeigt worden⁵.



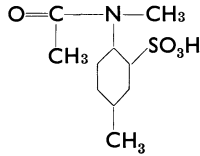
¹ BOCK u. ADAMS: Am. Soc. **53**, 374, 3519 (1931).

² CHANG u. ADAMS: Am. Soc. **53**, 2353 (1931).

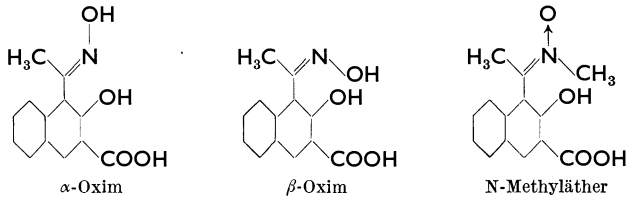
³ CHANG u. ADAMS: Am. Soc. **56**, 2089 (1934).

⁴ MILLS u. ELLIOT: Soc. **1928**, 1291. ⁵ MILLS u. KELHAM: Soc. **1937**, 274.

Auch die N-Acetyl-N-methyl-para-toluidin-3-sulfonsäure läßt sich in stabile Antipoden zerlegen, während die entsprechende Verbindung mit einer COOH- statt einer SO₃H-Gruppe nicht spaltbar ist!



Abschließend sei noch einer eleganten Anwendung der Atropisomerie zur Konfigurationsermittlung isomerer Verbindungen gedacht. Von MEISENHEIMER¹ konnten von den beiden Oximen der 1-Aceto-2-oxy-naphthoesäure (3)



nur von dem β -Oxim der Theorie entsprechend Alkaloide-salze mit großer Racemisierungsgeschwindigkeit erhalten werden, während das α -Oxim unspaltbar ist. Dagegen ließ sich der dem α -Oxim entsprechende N-Methyläther einwandfrei spalten, wie es seine Konfiguration erfordert. Damit ist von MEISENHEIMER zugleich ein schlüssiger Beweis der HANTZSCH-WERNERSchen Theorie der Struktur der Oxime und eine absolute Konfigurationsbestimmung geliefert worden. Über eine weitere Anwendung der Atropisomerie zur Erkenntnis besonderer Bindungszustände des C-Atoms siehe Kap. IV, S. 301.

Vergleicht man die Ergebnisse dieser neuen und interessanten Isomerie durch Behinderung der freien Drehbarkeit und ihre modellmäßige Erklärung mit den von VAN'T HOFF auf Grund der Tetraedervorstellung vorhergesagten Isomeren, so sieht man hier wie dort, daß die recht einfachen Modelle die Zahl der möglichen Isomeren in bester Übereinstimmung mit der Erfahrung wiederzugeben gestatten. Das erst vor einigen Jahren erschlossene Gebiet der Atropisomerie verspricht noch manche besondere Anwendbarkeit und wichtige Erkenntnis.

e) Theorie der optischen Aktivität.

Als Ursache des Auftretens optischer Aktivität haben wir das Fehlen bestimmter Symmetrieelemente, der Symmetrieebene und des Symmetrie-zentrums, kennengelernt. Da die optische Aktivität sich in dem verschiedenen Verhalten der Antipoden gegenüber polarisiertem Licht äußert, kann man fragen, welche Zusammenhänge zwischen den asymmetrischen Molekülen und der Drehung der Ebene des polarisierten Lichtes bestehen. Dazu ist folgendes zu sagen: Ein linear polarisierter

¹ MEISENHEIMER, THEILACKER u. BEISZWENGER: A. 495, 249 (1932).

Lichtstrahl ist in physikalischem Sinne gleichbedeutend mit der geometrischen Superposition eines links- und rechts-zirkular polarisierten Lichtstrahls gleicher Schwingungsamplitude. Beim Durchgang durch ein optisch aktives Medium laufen diese beiden Lichtstrahlen mit verschiedenen Geschwindigkeiten, die durch ihre verschiedenen Brechungsindices n_r und n_l darstellbar sind. Beim Austritt aus dem optisch aktiven Medium vereinigen sie sich wieder zu einem linear polarisiertem Strahl, dessen Schwingungsebene infolge dieser Phasenverschiebung gegenüber der des einfallenden Strahls um einen bestimmten Betrag gedreht ist. Nach FRESNEL¹ gilt für die Größe der Ablenkung die Beziehung:

$$\alpha = \frac{\pi \cdot l}{\lambda} (n_l - n_r),$$

l = Schichtlänge; λ = eingestrahlte Wellenlänge;
 n_l und n_r = Brechungsindices.

Fernerhin kann sich rechts und links zirkular polarisiertes Licht außer durch verschiedene Geschwindigkeit (Brechung) im optisch aktiven Medium auch durch verschieden große Absorption auszeichnen (Zirkulardichroismus). Wegen der verschiedenen Absorptionsindices ε_r und ε_l setzen sich die bei ihrem Austritt mit verschiedener Amplitude schwingenden Wellen zu einer nicht mehr linear, sondern elliptisch polarisierten Welle zusammen. Der Zirkulardichroismus, auch „Cotton-effekt“ genannt, wird durch das Verhältnis φ der Halbachsen der Schwingungsellipse gemessen.

$$\varphi = \frac{\pi \cdot l}{\lambda} (n_l \varepsilon_l - n_r \varepsilon_r).$$

Aus der Zurückführung der optischen Aktivität auf die zirkulare Doppelbrechung folgt ein Zusammenhang der optischen Aktivität mit den gewöhnlichen Gesetzen der Lichtdispersion.

Die in den letzten Jahren besonders von W. KUHN² entwickelte Theorie der optischen Aktivität sucht diese Erscheinung durch gegenseitige Kopplung der Elektronenschwingungen in den Substituenten im Molekül bei Einwirkung einer eintretenden Lichtwelle zu erklären. Denken wir uns zwei anisotrope, schwingungsfähige Systeme (Oszillatoren), von denen der eine nur in einer bestimmten, der andere nur in der dazu senkrechten Richtung schwingen kann. Im Fall völliger Entkopplung wird sich jedes Teilchen mit der ihm eigenen Schwingung bewegen. Bei gekoppelten Schwingungen wird dagegen das erste oder das zweite Teilchen jeweils von dem anderen mitgenommen werden (Abb. 18).

Charakteristisch ist nun, daß diese gekoppelten Schwingungen auf rechts und links zirkular polarisiertes Licht verschieden ansprechen. Man erhält so für die beiden zirkular polarisierten Lichtstrahlen eine

¹ FRESNEL: A. ch. (1) 28, 147 (1825).

² Theorie und Grundgesetze der optischen Aktivität von W. KUHN in FREUDENBERG: Stereochemie. (Dort ausführliche Schrifttumsangabe.). — Vgl. auch H. A. STUART: Molekülstruktur, S. 243 ff. — W. KUHN: Naturwiss. 26, 289 (1938); das Problem der absoluten Konfiguration opt.-aktiver Stoffe.

verschiedene Energieübertragung, damit verschiedene Amplituden und Brechungsindices ($n_l \neq n_r$), d. h. optische Aktivität, und schließlich, wenn die Lichtfrequenz mit den Eigenfrequenzen der Teilchen zusammenfällt, eine verschieden große Absorption [$(\epsilon_l \neq \epsilon_r)$, Zirkulardichroismus, Cottonneffekt]. Dabei soll der Abstand der Oszillatoren

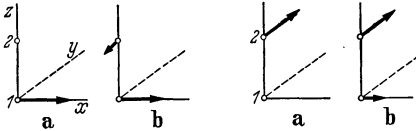


Abb. 18. a = Schwingung ohne Kopplung,
b = Schwingung mit Kopplung.
Aus STUART, Molekülstruktur.

einander bei dieser Kopplung nicht sehr klein gegen die Wellenlänge des einfallenden Lichtes sein. Auch der Grad der Asymmetrie ist von Bedeutung. Ein zweiatomiges Molekül ist rotationssymmetrisch, in ihm ist keine der beiden oben betrachteten Schwingungsrichtungen vor der anderen ausgezeichnet. Erst bei vier Oszillatoren ist die zur Herstellung der optischen Aktivität erforderliche Asymmetrie erreicht (in Übereinstimmung mit den früher geschilderten Voraussetzungen zum Auftreten optisch aktiver Verbindungen; Cabcd!). Das optische Drehungsvermögen einer Verbindung wird sich aus der Summe der Einzelbeiträge der verschiedenen Einzelschwingungen zusammensetzen, die durch die gegenseitige Kopplung anisotrop in bezug auf die einfallende Lichtwelle werden.

W. KUHN hat auf Grund dieser Anschauungen einen die Drehung bestimmenden Ausdruck für Moleküle mit beliebig vielen Resonatoren aufgestellt. Die Drehung wird in Beziehung gesetzt zu der Frequenz

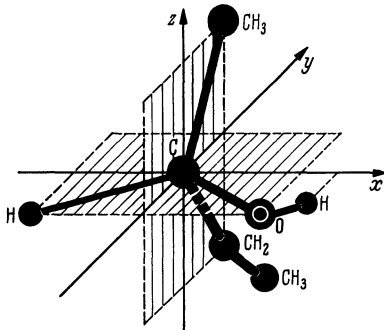


Abb. 19. Rechtsdrehendes Methyl-äthylcarbinol. W. KUHN: Naturwiss. **26**, 305 (1938).

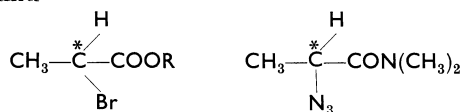
des einfallenden Lichtes, den Eigenfrequenzen der verschiedenen Absorptionsmaxima sowie der Stärke der Absorptionsbanden für rechts- und links- zirkular polarisiertes Licht. Die optische Aktivität wird auf eine durch Kopplungskräfte der einzelnen Molekülgruppen hervorbrachte Störung der normalen Lichtbrechung zurückgeführt. Die einzelnen Substituenten zwingen ihren Nachbarn gleichsam eine Anisotropie auf. Diese „vicinale“ Wirkung der an einem asymmetrischen C-Atom befindlichen 3 Gruppen ruft eine „induzierte“ Anisotropie der Absorptionsbande des vierten Substituenten hervor, es entsteht eine gewisse Drehung der Schwingungsebene des polarisierten Lichtes, das Molekül ist optisch aktiv.

Diese Überlegungen haben neuerdings W. KUHN¹ zu einer *Berechnung der Absolutkonfiguration* von optischen Antipoden in einigen einfachen Fällen geführt. So entspricht das in der Abb. 19 wiedergegebene Raummodell des Methyl-äthylcarbinols dem rechtsdrehenden

¹ Vgl. hierzu W. KUHN: Ang. Ch. **49**, 215 (1936).

Antipoden. Damit ist zugleich der Anschluß an den früher erwähnten d (+) Glycerinaldehyd und an weitere aktive Verbindungen gegeben. Diese berechneten Absolutkonfigurationen stimmen mit dem von E. FISCHER aufgestellten Raummodell überein.

Zahlreiche natürlich vorkommende Verbindungen sind optisch aktiv. Die Frage, wie der erste optisch aktive Stoff entstanden ist, hat zu vielen Erörterungen Anlaß gegeben, ohne daß bisher eine allgemein befriedigende Erklärung gefunden worden ist¹. Von PASTEUR stammt der Gedanke, daß durch Reflexion an Gesteinen auftretendes, einsinnig zirkularpolarisiertes Licht optisch aktive Verbindungen hervorbringen kann. Dafür lassen sich die Versuche von W. KUHN als Stütze heranziehen, dem es gelang, durch Bestrahlung mit zirkularpolarisiertem Licht aus racemischem α -Brompropionsäureester² und α -Azidopropionsäuredimethylamid³



optisch aktive Verbindungen herzustellen. Da das rechts- oder linkszirkular polarisierte Licht die eine oder die andere Komponente des Racemats schneller zerstört als den entsprechenden Antipoden, bleibt im Endergebnis die eine aktive Verbindung im Überschuß vorhanden, der Stoff ist optisch aktiv geworden. Allerdings sind die gefundenen Drehwerte ziemlich klein. Andere Deutungen der „Ur“-Aktivität⁴ geben die mögliche, spontane Spaltung von Racematen, die spezifische Krystallisationsauslösung nur des einen Antipoden an hemiedrischen Krystallflächen oder schließlich die unsymmetrische Katalyse einer Reaktion an optisch aktivem Links- oder Rechtsquarz. Welche der verschiedenen Deutungen den Vorzug verdient, ist nicht zu sagen. Sie lassen uns aber das Auftreten der ersten optischen Aktivität im Lichte der auf dem Gebiet der optischen Aktivität geleisteten experimentellen Forschung verständlich erscheinen.

Neuerdings hat die Frage viel Beachtung gefunden, ob durch den Ersatz von einem H-Atom durch sein isotopes D eine optisch spaltbare Verbindung herzustellen ist.



Die von verschiedenen Seiten durchgeführten Versuche lassen bisher keine eindeutige Entscheidung zu. Da die zu erwartende Drehung — wenn überhaupt vorhanden — sicher nur klein sein wird, dürfte die Einführung von möglichst hoch deuterierten Atomgruppen den aussichtsreichsten Weg zur Lösung dieser interessanten Frage bieten⁵.

¹ KUHN, W.: Naturwiss. **26**, 289, 305 (1938).

² KUHN, W., u. E. BRAUN: Naturwiss. **17**, 227 (1929).

³ KUHN, W., u. E. KNOPF: Ph. Ch. (B) **7**, 292 (1930).

⁴ Vgl. hierzu W. LANGENBECK: Ch. Z. **62**, 1 (1938).

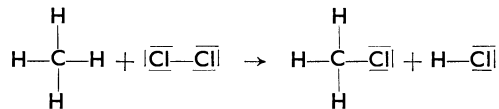
⁵ ERLMEYER, H., u. Mitarb.: Helv. **19**, 145, 331, 1169, 1199, 1381, 1053 (1936); vgl. auch R. ADAMS u. D. S. TARBELL: Am. Soc. **60**, 1260 (1938).

D. Die Kohlenstoff-Halogenbindung.

Die Fähigkeit des Kohlenstoffatoms zur Ausbildung von Atombindungen erstreckt sich nicht nur auf seinesgleichen oder auf das Wasserstoffatom, sondern auch auf eine Reihe anderer Elemente, wie z. B. die Halogene, vielfach ohne daß sich der Charakter der Verbindungen grundlegend ändert. Dieses ausgeprägte Bestreben, Atombindungen einzugehen, bringt eine neue wichtige Variationsmöglichkeit in den Aufbau organischer Verbindungen hinein.

1. Konfiguration der Halogenide.

Den allgemeinen Vorgang des Ersatzes eines H-Atoms an einem Kohlenstoffatom durch andere Atomgruppen oder Atome, etwa Chloratome, bezeichnet man als *Substitution*, z. B.



Dieser Vorgang kann sich im Prinzip so oft wiederholen, als noch substituierbarer Wasserstoff am Kohlenstoffatom vorhanden ist. Wir erhalten also durch Chlorierung des Methans nacheinander die Stoffe CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 . Bevor wir den Mechanismus einer Substitutionsreaktion betrachten, kann man sich fragen, ob die Tetraederstruktur des C-Atoms in allen seinen Substitutionsprodukten erhalten bleibt oder nicht.

Über die *Konfiguration* der entstehenden Verbindungen geben uns wieder physikalische Methoden Auskunft. Die Untersuchung der obigen Reihe mittels Röntgenstrahlen oder der Elektronenbeugung sowie durch Messung des elektrischen Moments¹ führt zu folgenden Aussagen:

Im CCl_4 ist der Abstand der Cl—Cl-Atome $\approx 2,99 \text{ \AA}$, woraus für den Abstand C—Cl der Wert von $1,82 \text{ \AA}$ folgt². Beim Methylenechlorid, CH_2Cl_2 , findet man infolge der Abstoßung der beiden Cl-Atome einen etwas größeren Wert für Cl—Cl, nämlich $3,21 \text{ \AA}$. Im CHCl_3 ist der Abstand der Cl-Atome wieder etwas kleiner, $3,11 \text{ \AA}$. Welche Schlüsse kann man hieraus auf den molekularen Aufbau dieser Stoffe ziehen? Da eine Dehnung der C—Cl-Kernabstände unwahrscheinlich ist, kann der im CH_2Cl_2 und CHCl_3 vergrößerte Cl—Cl-Abstand nur durch eine Spreizung des normalen Tetraederwinkels um etwa 10° erklärt werden. Neuere sorgfältige Untersuchungen mittels der Elektronenbeugung haben gezeigt, daß der Cl—C—Cl-Winkel im Methylenechlorid den Wert

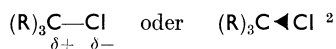
¹ Vgl. z. B. CH. P. SMYTH: Dipolmomente zur Lösung organisch-chemischer Probleme. J. org. Chemistry **1**, 17 (1936).

² STUART, H.: Molekülstruktur, S. 71ff., dort weiteres Schrifttum. Über die verschiedenen interatomaren Abstände in Halogenalkylen siehe auch S. B. M. SUTHERLAND, Trans. Faraday Soc. **34**, 325 (1938). Untersuchungen mittels der Elektronenbeugung: BEACH, J. Y., u. D. P. STEVENSON: Am. Soc. **60**, 475 (1938) und LEVY, H. A., u. L. O. BROCKWAY: Am. Soc. **59**, 1662 (1937). (CBr_4 : C—Br = $1,91 \pm 0,02 \text{ \AA}$, Br—Br = $3,12 \pm 0,03 \text{ \AA}$; in CHBr_3 : C—Br = $1,91 \text{ \AA}$; in CH_2Br_2 : C—Br = $1,91 \pm 0,02 \text{ \AA}$; Br—Br = $3,17 \pm 0,03 \text{ \AA}$; in CH_3Br : C—Br = $1,91 \pm 0,06 \text{ \AA}$.)

$112^\circ \pm 2^\circ$ besitzt¹. Bei unsymmetrischer Substitution findet daher im ganzen gesehen nur eine geringfügige Änderung des Bindungswinkels im Sinne einer Spreizung zwischen den größeren Substituenten statt. Die *regulär* tetraedrische Gruppierung geht verloren, ohne daß ein grundlegender Umbau des Kerngerüsts stattfindet. Die Wechselwirkungen zwischen den Außenatomen verursachen also nur recht kleine Abweichungen von der Tetraedergestalt, die eben eine besonders hohe Stabilität besitzt. Diese Tatsache bestätigt auch das Ergebnis der spannungstheoretischen Betrachtungen von SACHSE, MOHR, W. HÜCKEL u. a. (s. oben S. 15ff.).

2. Substitutionsweg; Krypto-Ionenreaktionen.

Wir kehren nun zur Frage des Reaktionsablaufs der Substitutionsreaktionen an aliphatischen Verbindungen zurück. Die Atombindung Kohlenstoff-Halogen zeigt gegenüber einer normalen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung, wie etwa im Äthan, eine Besonderheit. Wegen der größeren Elektronenaffinität des Halogenatoms gegenüber dem Kohlenstoffatom wird das bindende Elektronenpaar in einer solchen C-Halogenbindung von dem Cl-Atom stärker als von dem C-Atom beansprucht. Es entsteht ein in bezug auf seine Ladungsverteilung unsymmetrisches, polares Molekül („inequality of sharing“).



Kommt ein Fremdmolekül in die Nähe eines solchen elektrisch unsymmetrischen Moleküls, so wird durch Induktion diese Polarität noch verstärkt. Dabei wird die Größe der ursprünglichen und der durch Induktion ausgebildeten Polarität durch die mehr oder weniger leichte Verschieblichkeit der Ladungen zu dem einen oder zu dem anderen Kern hin, durch die sog. Polarisierbarkeit des Moleküls, bestimmt. Wir erhalten also im Grenzzustand der Polarisierung ein in Ionen zerfallendes Molekül. Zwischen diesem Zerfall und der normalen Atombindung sind nun alle Übergänge denkbar. Wir können also erwarten, daß in der C—Cl-Bindung wegen der verschiedenen Elektronenaffinitäten der Kerne eine Ionisierung verborgen (*κρυπτός*) ist, die maßgebend für den Ablauf chemischer Reaktionen, insbesondere in Lösung, werden kann. Die Reaktionen in Lösung lassen sich deshalb näherungsweise als Umsetzungen solcher verborgener Ionen — von Kryptoionen — betrachten³. Ganz allgemein gesprochen: ein aus zwei in bezug auf die Elektronenaffinität verschiedenen Atomen oder Atomgruppen A und B aufgebautes Molekül AB kann bei Umsetzungen in Lösung⁴ in Form

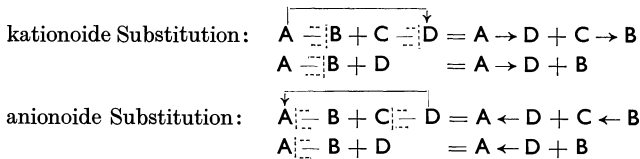
¹ PAULING, L., u. L. O. BROCKWAY: J. chem. Physics **2**, 867 (1934) — Am. Soc. **57**, 2684 (1935).

² Das verdickte Ende der C←Cl-Bindung soll den Elektronenzug zum Chloratom hin andeuten. Zur Formulierung von Reaktionsabläufen vgl. B. EISTERT: B. **71**, 240 (1938).

³ MEERWEIN, H.: A. **455**, 227 (1927).

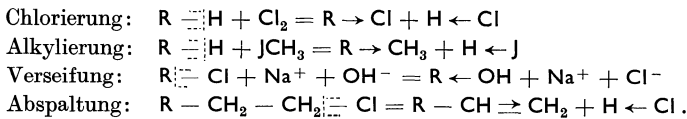
⁴ Vgl. auch E. D. HUGHES u. U. G. SHAPIRO: Soc. **1935**, 246; **1937**, 1177. — BANCROFT, W. D., u. J. E. MAGOFFIN: J. Franklin Inst. **224**, 283, 475 (1937).

von Kryptoionen reagieren, wobei die relative Elektronenaffinität von A und B bestimmt, welche von beiden Atomgruppen als Kation bzw. als Anion an der Reaktion teilnimmt. Dabei ist nicht gesagt, daß der Grenzzustand, die völlige Ionisierung, erreicht wird. Im „Reaktionsknäuel“ erfolgt nur eine gegenseitige Polarisierung „in Richtung“ auf die Grenzordnungen: die Ionen. Elektronenabgebende Atome oder Atomgruppen werden als kationoid (nucleophil), die das bindende Elektronenpaar aufnehmenden Gruppen als anionoid (elektrophil) bezeichnet (LAPWORTH, ROBINSON, INGOLD). Die durch Ladungsverschiebungen hervorgerufenen Kryptoionen können daher auf grundsätzlich zweierlei Weise an einer Substitutionsreaktion teilnehmen:



(Die punktierten Klammern zeigen, an welcher Atomgruppe das bindende Elektronenpaar bleibt, die Pfeile sollen andeuten, welche Gruppe der Elektronenspende (A →) ist. Es ist zu bemerken, daß die Ausdrücke kationoid und anionoid oder elektrophil und nucleophil sich nur auf das relative Bindungsvermögen von Elektronen seitens der verschiedenen Kerne beziehen.)

Einige spezielle Beispiele sollen das Gesagte veranschaulichen:



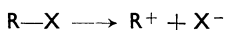
Da die meisten dieser Reaktionen in einem Lösungsmittel stattfinden, wird neben der Polarität und der Polarisierbarkeit der bindenden Elektronenpaare der Reaktionsteilnehmer auch die Natur des Lösungsmittels, dessen Moleküle einen Einfluß auf die Reaktionsteilnehmer ausüben, eine besondere Rolle spielen. Dies macht sich der organische Chemiker erfahrungsgemäß bei der Darstellung vieler Verbindungen zunutze. Besitzt das Lösungsmittelmolekül einsame Elektronenpaare (Wasser, NH₃), so besteht die Möglichkeit der Anlagerung an das C-Elektronensextett. Es würden dann nicht Carbeniumionen, sondern z. B. [CH₃OH₂]⁺-Ionen entstehen, ein Vorgang, der nach R. A. OGG jr.¹ praktisch thermoneutral verlaufen kann. Man wird diese Möglichkeit bei einer eingehenden Erörterung des Reaktionsablaufs im Einzelfall berücksichtigen müssen.

Die Kinetik kryptoionischer Reaktionen ist in der letzten Zeit besonders von englischen Forschern bearbeitet worden². Es ist selbst-

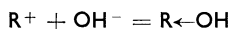
¹ OGG jr., R. A.: Am. Soc. **61**, 1946 (1939).

² Vgl. hierzu D. HUGHES u. Mitarb.: Soc. **1937**, 1183. — INGOLD, HUGHES u. Mitarb.: Soc. **1937**, 1271. — KENYON u. Mitarb.: Soc. **1937**, 207; **1938**, 485; vgl. auch H. B. WATSON: Modern theories of organic chemistry. Oxford **1937**, Kap. IV, 45ff.

verständlich, daß zwei miteinander reagierende Moleküle nahe aneinander kommen müssen, damit das Reaktionsereignis überhaupt eintreten kann. KÉKULÉ sprach von Vorverbindungen, TRAUTZ von Molekülhaufen oder Reaktionsknäuel. Die neuere Anschauung sieht auch eine gleichzeitige Addition der einen und Entfernung der anderen Gruppe bei einer Substitutionsreaktion voraus¹. Man wird daher den Substitutionsmechanismus als eine *bimolekulare* Reaktion ansehen können, deren Geschwindigkeit proportional der Konzentration der Reaktionsteilnehmer ist². Das stimmt auch bei einer großen Zahl daraufhin untersuchter Beispiele. Jedoch gibt es eine ganze Reihe *monomolekular* verlaufender Substitutionsreaktionen. So ist z. B. im Gegensatz zur alkalischen Hydrolyse primärer Halogenide die Hydrolyse von Isopropyl- und tertiären Butylhalogeniden in 60% wäßrigem Alkohol monomolekular³. In diesen und ähnlichen Fällen wird die Reaktionsgeschwindigkeit offenbar *von der langsam* verlaufenden Ionisation



bestimmt, während der anschließende Vorgang



unmeßbar rasch verläuft.

Wir haben bei der Hydrolyse der Alkylhalogenide also einmal die bimolekulare Kryptoionenreaktion und zum anderen eine monomolekulare, wahre Ionenreaktion vor uns, welche die Geschwindigkeit des Reaktionsablaufes bestimmen.

Aus diesen Ergebnissen kann man den Schluß ziehen, daß der kationoide und anionoide Substitutionsweg sowohl als stufenweiser Vorgang über eine Dissoziation — wohl meist unter Mitwirkung des Lösungsmittels in einer pseudomonomolekularen Reaktion — wie auch als direkte Substitution in bimolekularer Reaktion erfolgen wird. In letzterem Falle ist mit der Entfernung des ursprünglichen Liganden zwangsläufig die Annäherung und schließliche Bindung des neuen Substituenten gekoppelt.

Eine letzte Reaktionsweise, auf die wir später in Kap. IV, S. 258, zu sprechen kommen, besteht darin, daß bei der Lösung einer Atombindung jeder Substituent sein Elektron mitnimmt, der Zerfall also über *freie Radikale* verläuft. Auch hier kann sich die Reaktion mono- oder bimolekular abspielen. Dieser atomare Reaktionsmechanismus spielt besonders bei Umsetzungen in der Gasphase und bei Lichteinwirkung eine wichtige Rolle⁴. Für diesen atomaren Reaktionsablauf gelten — dies sei besonders betont — ganz andere Gesetze als für die

¹ LONDON: Z. El. Ch. **35**, 552 (1929).

² Über Zusammenhänge im Molekülbau und Reaktionsgeschwindigkeit vgl. W. HÜCKEL u. Mitarbeiter: A. **533**, 128 (1937).

³ HUGHES u. INGOLD: Soc. **1935**, 244.

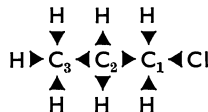
⁴ Vgl. z. B. die Untersuchungen von M. BODENSTEIN über den Mechanismus der Chlornallgasreaktion. Später werden wir noch andere Beispiele für einen atomaren Reaktionsablauf kennenlernen, z. B. die Seitenkettenschlorierung von Benzolderivaten bei höheren Temperaturen und im Licht (Kap. II, S. 197, ferner S. 205).

kryptoionischen Reaktionen¹. Eine Entscheidung, auf welchem dieser sechs Wege eine Substitution stattfindet, ist nur durch ein sehr sorgfältiges Studium der betrachteten Reaktion und auch dann nicht immer mit voller Sicherheit möglich².

3. Induktive Effekte (A- und F-Effekt).

Die Atombindung C—X zeigt neben der Ausbildung von Kryptoionen noch eine weitere Besonderheit. Durch elektronenaffine Atome („Schlüsselatome“) (X = Cl, O und N) wird ja eine Unsymmetrie der elektrischen Ladungsverteilung hervorgerufen. Diese bleibt aber nicht nur auf die Bindung zwischen dem „Schlüsselatom“ X und seinem benachbarten C-Atom beschränkt, sondern erstreckt sich weiter in das Molekül hinein. Es werden also mindestens alle in der Nähe liegenden Bindungen „induziert“, selbst dann, wenn sie an sich symmetrisch sind. Der Substituent X wird so zum „Schlüsselatom“ für das ganze Molekül. Die Verhältnisse gestalten sich hierdurch verwickelter und unübersichtlicher. Über die Art und Weise, wie sich die Induktion durch Schlüsselatome in einem Molekül auswirkt, bestehen verschiedene Ansichten. Wir folgen der durch zahlreiche Versuche begründeten Darstellung von F. ARNDT und B. EISTERT³, die von der englischen Schule abweicht, ohne daß damit eine Festlegung auf eine bestimmte Ansicht ausgedrückt werden soll. Die Schwierigkeiten einer theoretischen Deutung sind gerade bei den gesättigten Verbindungen heute noch so beträchtlich, daß die im folgenden wiedergegebenen Erklärungen auch keineswegs den Anspruch auf beträchtliche Sicherheit erheben können und bei ihrer Anwendung *sehr vorsichtig* verfahren werden muß⁴.

Zur Andeutung, in welcher Richtung das bindende Elektronenpaar überwiegend beansprucht wird, benutzen wir nach einem Vorschlag von EISTERT keilförmige Bindestriche, deren verbreiterte Fläche auf seiten der überwiegenden Elektronenbeanspruchung liegt. Die Zeichen + und – darf man zur Symbolisierung dieser geringen induzierten Polaritäten nicht anwenden. Sie bleiben der ganzen Elementarladung vorbehalten. In den angelsächsischen Ländern sind die Symbole $\delta+$ und $\delta-$ gebräuchlich. Wir verzichten auf diese Art der Darstellung, da sie die Formeln schwerer übersehbar macht und man fernerhin zu leicht versucht sein könnte, den betreffenden C-Atomen bestimmte Ladungen zuzusprechen. Dem Propylchlorid kann man dementsprechend folgende Formel geben:



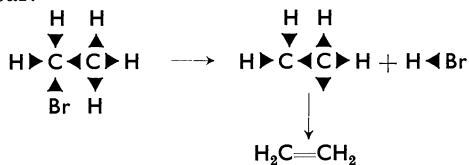
¹ Vgl. hierzu H. J. SCHUMACHER: Chemische Gasreaktionen. Dresden: Verlag Steinkopff 1938. Siehe ferner die Nitrierung von n-Pentan mit 68proz. HNO₃ bei 400°; HASS, H. B., u. J. A. PATTERSON: C. 1938 II, 47; McCLEARY, R. F., u. Ed. F. DEGERING: C. 1938 II, 47.

² Vgl. hierzu W. HÜCKEL: Ang. Ch. 53, 49 (1940); dort auch weitere Schriftumsangaben. ³ EISTERT, B.: S. 31ff.; Zit. S. 63.

⁴ Ansätze zu einer quantentheoretischen Behandlung des Problems liegen inzwischen vor. (E. HÜCKEL, Privatmitteilung an B. EISTERT.)

In dieser Darstellung soll zum Ausdruck kommen, daß die Elektronenbeanspruchung von C_1 durch das Schlüsselatom Cl das ganze Oktett des C_1 „desintegriert“, also auch alle übrigen Elektronen von C_1 weniger beansprucht werden. Daher wird das Nachbaratom C_2 seine Elektronen fester binden, stärker beanspruchen können. Das Oktett von C_2 wird „stabilisiert“. Dieses „stabilisierte“ Oktett von C_2 wirkt seinerseits wieder lockernd auf das Oktett des C_3 usf. Durch das Schlüsselatom werden also die Oktetts am C_1 , C_2 , C_3 abwechselnd gelockert, stabilisiert, wieder gelockert usf. (alternating effect). Für das C_2 -Atom folgt daraus, daß auch die nicht zur Kette gehörenden Elektronenpaare vom Kohlenstoff stärker beansprucht werden, wie es z. B. im Methan der Fall ist (elektron restraining effect). Dann müssen diese, in Nachbarschaft zum Schlüsselatom befindlichen Atome, z. B. die H-Atome, leichter als gewöhnlich in Form von *Protonen* ablösbar sein. Da bekanntlich die Fähigkeit zur Protonenbildung die Acidität einer Verbindung kennzeichnet, werden die zum Schlüsselatom benachbarten H-Atome acidifiziert („beweglicher“ Wasserstoff). Auf diese wichtige Erscheinung kommen wir im Kapitel Tautomerie ausführlich zurück.

B. EISTERT bezeichnet diesen alternierend-induktiven Effekt als „A“-Effekt. So wird z. B. im Äthylbromid infolge des A-Effektes des Bromatoms der Wasserstoff leicht als Proton zusammen mit einem Br-Anion ablösbar.



Neben diesem durch die Kette, also das Bindungssystem wirkenden „A“-Effekt gibt es noch einen allgemeinen elektrostatischen Feldeffekt, „F“-Effekt, den die Atome auf ihre Umgebung ausüben. Der „F“-Effekt wirkt durch den Raum, überlagert sich dem „A“-Effekt und kann das Gesamtbild außerordentlich verwickelt machen. Dieser nicht alternierende F-Effekt überwiegt gerade in gesättigten Verbindungen meistens den induktiven, alternierenden A-Effekt. Man wird daher bei gesättigten Verbindungen zuerst die Wirkung des allgemeinen F-Effektes der Substituenten und anschließend sein Zusammenwirken mit dem A-Effekt betrachten. In jedem Falle ist die Substituentenwirkung in einer gesättigten Kohlenstoffkette sehr vorsichtig und kritisch zu behandeln, solange nicht weiter eindeutige Versuche auf diesem theoretisch sehr schwierigen Gebiet eine Klärung geschaffen haben.

Ein Beispiel für die Wirksamkeit des F-Effektes ist z. B. die Acidität von Monohalogenfettsäuren:

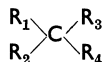
	$10^5 K$
Monochloressigsäure	155,0
β -Chlorpropionsäure	8,5
γ -Chlorbuttersäure	$\sim 3,0$
δ -Chlorvaleriansäure	$\sim 2,0$
Essigsäure	1,82

K = klassische Konstanten

Mit zunehmender Entfernung des Halogenatoms vom abdissoziierbaren Proton nimmt die Acidität sehr schnell ab und erreicht bald den Wert der unsubstituierten Fettsäure. Würde hier der A-Effekt den F-Effekt überwiegen, so müßte z. B. die α -Chloressigsäure weniger sauer sein als die β -Chlorpropionsäure, während in Wirklichkeit die Verhältnisse umgekehrt liegen.

Neben der einfachen Substitution kennt man, wie schon auf S. 62 erwähnt wurde, auch eine *mehrfache* Substitution, die in ihrem Endergebnis zu einem vollständigen Ersatz aller an einem C-Atom gebundenen H-Atome durch andere Atome oder Atomgruppen führen kann. Für sie gelten vermutlich dieselben Gesetzmäßigkeiten, die wir bei der *einfachen* Substitution kennengelernt haben. Der Umstand, daß ein schon im Molekül vorhandener Substituent kryptoionisches Verhalten hervorruft, läßt es verständlich erscheinen, daß vielfach weitere Substitutionen einfacher und rascher verlaufen als die Einführung des ersten Substituenten. Doch muß man andererseits in Betracht ziehen, daß mitunter bei Einführung gleichsinnig geladener Atome wegen der elektrostatischen Abstoßung eine gegenteilige Wirkung zutage tritt. Allgemeine Gesetzmäßigkeiten sind daher nicht ohne weiteres erkennbar.

Interessant sind die *Substitutionsverhältnisse bei Stoffen*, die vier untereinander *verschiedene Atome* oder Atomgruppen *an demselben C-Atom tragen*.



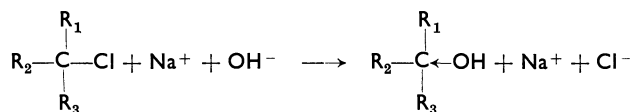
Die dabei beobachteten Erscheinungen bilden nicht nur, wie im vorangehenden dargelegt wurde, einen äußerst wichtigen Beitrag zur Kenntnis des räumlichen Aufbaus des C-Atoms, sondern lassen auch in ihren Reaktionseigentümlichkeiten die Bedeutung der kryptoionischen Reaktionsauffassung für den Ablauf des chemischen Geschehens klar erkennen.

ARNDT, SCHOLZ und EISTERT¹ haben ausgeführt, daß bei Substitutionsreaktionen am Asymmetriezentrum optisch aktiver Verbindungen die Erhaltung oder der Wechsel der Raumlage davon abhängig ist, ob der ausgewechselte Substituent als Kation oder als Anion an der Reaktion teilnimmt, d. h. ob er sein mit dem optisch aktivem C-Atom anteiliges Elektronenpaar zurückläßt oder es mitnimmt.

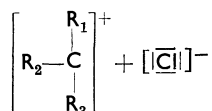
„Die für Konfigurationsänderungen typischen Substitutionen sind nämlich solche, bei denen das Asymmetriezentrum vorübergehend als Kation mit Oktettlücke (Sextett) auftritt; fungiert das Asymmetriezentrum dagegen als Anion, dann wirkt das einsame Elektronenpaar gleichsam als 4. Substituent und es tritt keine optische Veränderung ein. Man kann so das Wesentliche eines Reaktionsablaufes auch in

¹ ARNDT u. SCHOLZ: B. **66**, 1013 (1933). — ARNDT u. EISTERT: B. **69**, 1805 (1936). Ferner E. S. WALLIS u. F. H. ADAMS: Am. Soc. **55**, 3838 (1933). — GOMBERG, M., u. W. E. GORDON: Am. Soc. **57**, 119 (1935).

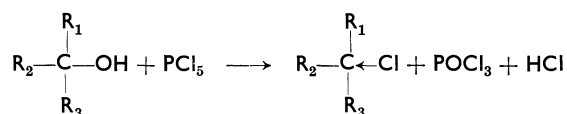
sterischer Hinsicht gut darstellen¹.“ Betrachten wir zunächst die folgenden Reaktionen:



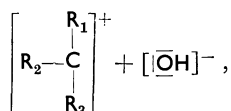
Da das Halogenid infolge der Kryptoionenbildung nach



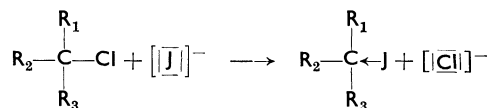
am asymmetrischen C-Atom eine Oktettlücke hinterläßt, in die das OH mit seinem einsamen Elektronenpaar ($\text{O}=\text{H}$) eingreift, tritt entsprechend diesen Überlegungen Änderung der Konfiguration ein². Ein anderes Beispiel ist die Bildung eines Halogenids mittels PCl_5 :



Auch hier besteht die Möglichkeit der Kationenbildung:



worauf die Einlagerung eines $[\text{Cl}]$ -Ions in die Oktettlücke des asymmetrischen C-Atoms, des Carbeniumions, erfolgt. Der Vorgang kann unter Konfigurationsänderung verlaufen³. Auch die Reaktion



und die Umsetzung



verlaufen unter Konfigurationsänderung⁴. Die letzte Reaktion wurde von HUGHES⁵ und Mitarbeitern mittels radioaktiven Jodions (organisches

¹ ARNDT, SCHOLZ u. EISTERT: Zit. S. 68.

² Vgl. hierzu B. EISTERT: B. **71**, 240 (1938).

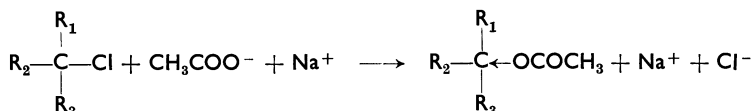
³ Vgl. hierzu die wichtigen Versuche von W. HÜCKEL u. H. PIETRZOCK: A. **540**, 250 (1939), durch die gerade die besonderen Schwierigkeiten bei der Deutung solcher Reaktionen klar zutage treten. — Vgl. auch W. HÜCKEL: A. **533**, 1 (1937). — KENYON u. Mitarb.: Soc. **1937**, 207; **1938**, 485.

⁴ Zusammenfassende Darstellung E. BERGMANN: Helv. **20**, 590 (1937); dort zahlreiche Schrifttumsangaben.

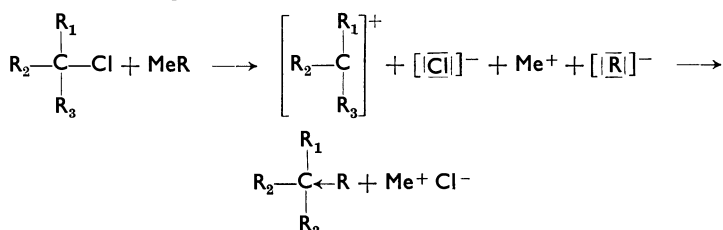
⁵ HUGHES u. Mitarb.: Soc. **1935**, 1525; siehe auch Soc. **1936**, 1173 u. **1938**, 209.

Jodid + radioaktives Jodion) verfolgt und liefert eine Substitutionsgeschwindigkeit, die gleich ist der Racemierungsgeschwindigkeit von optisch aktivem Jodid + Jodion. In diesen Fällen tritt eine Umkehr nur dann ein, wenn Substitution erfolgt.

Die Umsetzung eines optisch aktiven Halogenids mit Salzen organischer Säuren wie AgOCOCH_3 , CH_3COONa , verläuft ebenfalls unter Konfigurationsänderung, und zwar¹:



In dieselbe Reihe gehört z. B. die Reaktion:



Ganz entsprechend läßt sich die „racemisierende Verätherung“² von Alkoholen darstellen.

Bei diesen anioniden Substitutionen, in denen das C-Atom mit einem Elektronensextett intermediär auftreten kann, sind aber nach den auf S. 65 wiedergegebenen Überlegungen zwei Reaktionsfolgen zu unterscheiden. Bildet sich durch Dissoziation ein C-Elektronensextett aus — wenn nicht diese Lücke durch das Lösungsmittel sofort besetzt wird —, dann läßt sich der sterische Verlauf der Substitutionsreaktion nicht weiter voraussagen. Würde sich das Sextett mit ebener Lagerung aller drei Liganden ausbilden, so sollte man beim Herankommen des vierten, anioniden Substituenten zumindest eine teilweise Racemisierung, aber wohl kaum eine vollständige WALDENSche Umkehr beobachten. Bleibt die Tetraederanordnung erhalten, dann ist ebenfalls nicht bewiesen, daß der vierte, neu eintretende anionide Substituent von der der Lücke abgewandten Seite eintreten muß, wobei unter „Umklappen“ der Bindungen der übrigen Substituenten Umkehrung eintritt. Findet sich der Substituent von seiten der Lücke ein, dann könnte die Raumanordnung erhalten bleiben. Dafür sprechen Versuche von W. HÜCKEL³ über die Umsetzung sterisch unbehinderter Amine mit salpetriger Säure. Die über Carbeniumkationen verlaufende Reaktion führt hier zu keiner Umkehr, es entsteht der konfigurationsgleiche, optisch aktive Alkohol. Man sieht, bei diesem Typ einer pseudomonomolekularen anioniden Substitution sind Voraussagen über den sterischen Verlauf der Reaktion nicht ohne weiteres möglich.

¹ Vgl. E. BERGMANN: *Am. Soc.* **60**, 1997 (1938).

² Z. B. WREN: *Soc.* **95**, 1597 (1909). — BROCKMANN: *A.* **521**, 20 (1935); vgl. B. EISTERT, *Buch*, S. 38.

³ HÜCKEL, W.: *A.* **533**, 1 (1937).

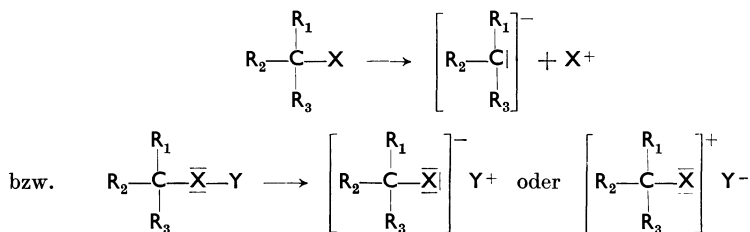
Anders liegt der Fall bei bimolekularen, anionoiden Substitutionsreaktionen. Mit Hilfe folgender Bilder kann man sich den Ablauf dieser Substitutionsreaktionen verdeutlichen: Man betrachtet nach dem Vorgang von J. MEISENHEIMER und J. GADAMER die Substitution als einen kontinuierlichen Vorgang. Beim Herankommen des anionoiden Substituenten Z^- wird die Bindung des am C befindlichen austretenden Substituenten X^- in dem Maße der Annäherung von Z^- gelockert, bis sich schließlich X^- vollständig ablöst und gleichzeitig Z^- gebunden wird.

Dann ist die Richtung, aus der Z^- kommt, für den Eintritt oder das Ausbleiben der WALDENSCHEN Umkehr entscheidend. Tritt Z^- von der Seite des Substituenten X an das Tetraeder heran, dann bleibt die Konfiguration erhalten. Im umgekehrten Falle tritt WALDENSCHER Umkehr ein.

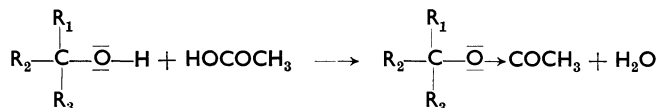


Nach den Überlegungen von CH. K. INGOLD und E. D. HUGHES sowie von W. MEER und M. POLANYI¹ wird für die Reaktionen nach dem bimolekularen, anionoiden Reaktionsweg (etwa Ersatz von Cl durch OH) aus energetischen Gründen *stets* eine WALDENSCHER Umkehr eintreten. In allen Fällen, in denen eine sichere Prüfung durch den Versuch möglich ist, läßt sich diese theoretische Voraussage bestätigen.

Nach den im vorangehenden wiedergegebenen Überlegungen von ARNDT, SCHOLZ und EISTERT sollte die Konfiguration am Asymmetriezentrum bei Substitutionsreaktionen dann erhalten bleiben, wenn das asymmetrische C-Atom sein bindendes Elektronenpaar behält. Das kann unter Bildung eines Carbeniatanions erfolgen oder aber die Reaktion läßt das Asymmetriezentrum unberührt:



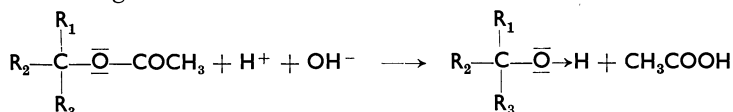
Bei der Veresterung eines optisch aktiven Alkohols²:



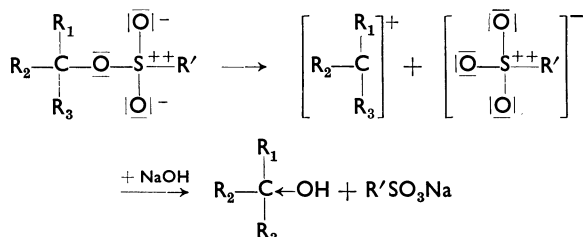
¹ Einzelheiten dieser beiden Hypothesen vgl. das Original. Soc. **1937**, 1256; Trans. Faraday Soc. **34**, 262 (1938); Ph. Ch. B **19**, 164 (1932); **20**, 161 (1933).

² Vgl. Theorie der Veresterung, Kap. II, S. 148. — Siehe ferner B. HOLMBERG: B. **45**, 2997 (1912). — FISCHER, E.: A. **394**, 360 (1912). — FREUDENBERG, K.: B. **58**, 2408 (1925).

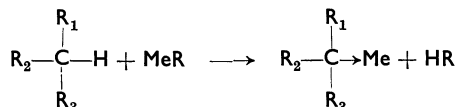
erfolgt keine Drehumkehr, da die Abdissoziation des Protons im Alkohol das Asymmetriezentrum unangegriffen läßt. Entsprechend verläuft die Verseifung von Carbonsäureestern nach:



unter Erhaltung der Konfiguration. In Übereinstimmung mit der Erfahrung bleiben Reaktionen, die sich in Nachbarschaft, aber nicht direkt am Asymmetriezentrum abspielen, ohne Einfluß auf die Stabilität der Raumlage der Liganden am asymmetrischen C-Atom¹. Dagegen findet bei der Verseifung der Sulfonsäureester eine Drehumkehr statt (anionide, bimolekulare Reaktion)²:



eine Besonderheit, die sich auf die Elektronenkonfiguration der Sulfonylgruppe zurückführen läßt (vgl. Kap. II, S. 154). Die Beständigkeit der Konfiguration eines Carbeniations geht aus den Beobachtungen von ADAMS und WALLIS³ an der Natriumverbindung des 9-Phenyl-2,3-benz-xanthyls hervor. Reaktionen des Typus:

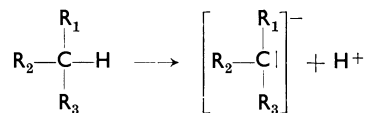


¹ Ein Asymmetriezentrum kann andererseits auf den sterischen Verlauf der Reaktion am *benachbarten* C-Atom richtend wirken, so daß nur eines der beiden möglichen Diastereomeren entsteht. Diese sterisch gesteuerten Reaktionen sind unter dem Namen einer intramolekularen, asymmetrischen Induktion bekannt. Der Begriff stammt von ERLÉNMEYER, der ihn als Wirkung einer von asymmetrischen Molekülen ausgehenden Kraft definierte. Diese Kraft soll die Konfiguration veränderlicher Moleküle derart beeinflussen, daß sie aus einer ursprünglich symmetrischen in eine asymmetrische Form übergehen. Die zunächst auf intermolekulare Vorgänge beschränkte Definition ist später auf intramolekulare Vorgänge erweitert worden. Vgl. hierzu A. MCKENZIE u. A. D. WOOD: Bl. (4) **45**, 414 (1929); MCKENZIE, A., E. M. LUIS, M. TIFFENEAU u. P. WEILL: Soc. **1939**, 1536; TIFFENEAU, M., J. LÉVY u. E. DITZ: C. r. **190**, 57 (1930); **192**, 955 (1931).

² PHILLIPS, KENYON u. Mitarb.: Soc. **123**, 44 (1923); **127**, 399, 2552 (1925); Soc. **1926**, 2052; **1933**, 173; **1935**, 1072; **1937**, 153. — MATHERS u. ROBERTSON: Soc. **1933**, 1076. — AL. MÜLLER: B. **67**, 421 (1934); **68**, 1094 (1935). — STOLL: W. **207**, 147 (1932). — WAGNER-JAUREGG: H. **213**, 119 (1932). — HEILBRON: Soc. **1936**, 907. — BUTENANDT: B. **69**, 2776 (1936). — CRIGEE u. STANGER: B. **69**, 2753 (1936). Vgl. Kap. I, S. 71.

³ ADAMS u. WALLIS: Am. Soc. **54**, 4753 (1932). Nach D. S. TARBELL u. M. WEISS entsteht aus optisch-aktivem 2-Chloroctan über die Li-Verbindung mit CO₂ eine inaktive Säure. Am. Soc. **61**, 1203 (1939).

können wegen der Kryptoionenbildung nach



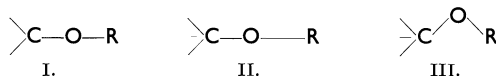
unter Erhaltung der Raumkonfiguration ohne Drehumkehr verlaufen.

Da im übrigen auch bei der kationoiden Substitution eine pseudomonomolekulare oder bimolekulare Reaktion möglich ist, kann aus der Tatsache des Auftretens eines Carbeniatanions allein nicht ohne weiteres die Richtung des sterischen Verlaufs entschieden werden. Der bimolekulare Reaktionsweg sollte auch hier unter WALDENSCHEM Umkehr verlaufen. Dagegen erscheint es möglich, daß infolge des vollständigen Erhalts des Elektronengerüsts im Carbeniatkation sich der monomolekulare, kationoide Reaktionsablauf im wesentlichen unter Beibehaltung der optischen Konfiguration abspielt.

Diese Beispiele, die den Reaktionsverlauf bei Substitutionen am asymmetrischen C-Atom veranschaulichen, zeigen den großen Vorteil der elektronischen Auffassung der Bindung gegenüber der früheren. Die Anwendung der Elektronentheorie führt nicht nur zu einer vertieften Deutung des Ablaufs dieser Reaktionen, sondern gestattet auch gewisse Voraussagen über den Verlauf dieser Substitutionen zu machen, wenngleich eine vollständige widerspruchsfreie Deutung des räumlichen Verlaufs der Substitutionsreaktionen am gesättigten C-Atom heute noch keineswegs möglich ist¹. Die Deutung von Reaktionen am asymmetrischen C-Atom durch eine kryptoionische Auffassung der Umsetzungen in Lösung läßt sich, wie wir später sehen werden, auch auf alle Additions- und Substitutionsvorgänge an sterischen Zentren überhaupt ausdehnen.

E. Die Kohlenstoff-Sauerstoff- und Kohlenstoff-Schwefel-Bindung.

Bei der Substitution eines H-Atoms in einer nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Verbindung durch ein Sauerstoff- oder Schwefelatom ergibt sich gegenüber der Halogensubstitution eine Besonderheit der Raumstruktur des Moleküls. Wegen der Zweibindigkeit der eintretenden Substituenten muß im Falle der Herstellung einer einfachen —C—O-Atombindung die zweite noch freie O-Bindung mit einem Atom oder einer Atomgruppe abgesättigt sein. Dafür sind allgemein drei mögliche Anordnungen denkbar.



I und II unterscheiden sich durch einen verschiedenen Kernabstand der mit dem O-Atom verbundenen Liganden, während in III die Liganden

¹ Ein eindrucksvolles Beispiel für die Kompliziertheit der hier behandelten Erscheinungen stellen die Untersuchungen von W. HÜCKEL u. H. PIETRZOCK über die Umsetzung des Menthols mit PCl_5 dar. A. 540, 250 (1939).

unter einem bestimmten Winkel angeordnet sind. Das gleiche gilt für Verbindungen, die statt des O-Atoms ein S-Atom besitzen. Es läßt sich nun aus atomtheoretischen Gründen¹ z. B. für das Wasser zeigen, daß hier die beiden H-Atome unter einem rechten Winkel an das Sauerstoffatom, also O—H gebunden sind². Durch Wechselwirkung der beiden



nahe zusammenstehenden H-Atome³ tritt aber eine Spreizung des Winkels am O-Atom ein. Der Valenzwinkel wird so weit gespreizt, bis die bei der Deformation auftretenden Kräfte den Abstoßungskräften zwischen den H-Atomen das Gleichgewicht halten. Das ist beim H₂O bei einem Winkel von 104° 40', beim H₂S bereits bei einem Winkel von 92° 20' der Fall⁴.

1. Konfiguration sauerstoff- und schwefelhaltiger Moleküle.

Zu welchen Aussagen führt die Anwendung physikalischer Methoden bezüglich der Raumstruktur sauerstoffhaltiger Moleküle? Die von MECKE⁵ und Mitarbeitern ausgeführte Untersuchung des Ultrarotabsorptionsspektrums des Wassers ergibt für den Bindungswinkel am Sauerstoffatom einen Wert von $\sim 104\text{--}106^\circ$ und für die Kernabstände folgt: O—H = 1,013 Å und H—H = 1,53 Å. Damit stimmt auch das zu 1,79 D bestimmte Dipolmoment⁶ des Wassers (in Dampf-Form) überein.

Auch im Methylalkohol und Dimethyläther sowie den entsprechenden höheren Homologen wird man daher auf eine gewinkelte Struktur des O-Atoms schließen können. Aus der Bestimmung der Kerrkonstante ergibt sich ein gewinkelter Aufbau des CH₃OH-Moleküls⁷ ebenso wie beim Äthylalkohol⁷. Die im C₂H₅OH neu hinzukommende CH₃-Gruppe ist als praktisch frei drehbar anzusehen.

Liegen zwei H—O-Gruppen an den Enden einer längeren Paraffinkette, z. B. im Dekamethylenglykol HO—(CH₂)₁₀—OH, so sind die endständigen Gruppen frei drehbar. Das ergibt sich aus der Übereinstimmung des unter dieser Voraussetzung berechneten und des gefundenen Dipolmomentes⁸. Die beiden polaren Gruppen sind „bindfadeneig“, kettenartig miteinander verbunden. Ob die dazwischenliegende CH₂-Kette gestreckt oder anders geformt ist, läßt sich noch nicht entscheiden.

¹ Vgl. hierzu H. A. STUART: Molekülstruktur, S. 20ff.

² Methode von SLATER-PAULING, SLATER: Physic. Rev. **38**, 1109 (1931). — PAULING, L.: Physic. Rev. **40**, 891 (1932).

³ EYRING, H.: Am. Soc. **54**, 3191 (1932).

⁴ STUART, H. A.: Ph. Ch. (B) **36**, 155 (1937).

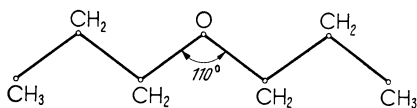
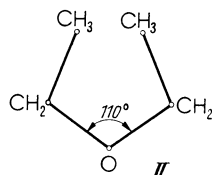
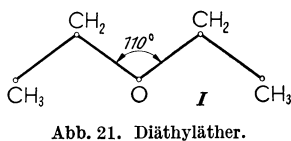
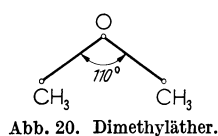
⁵ MECKE, R., u. W. BAUMANN: Physik. Z. **33**, 833 (1932); Z. Physik **81**, 313, 445 (1933). — FREUDENBERG, K., u. R. MECKE: Z. Physik **81**, 465 (1933).

⁶ Vgl. K. L. WOLF u. O. FUCHS: Handbuch der Stereochemie v. FREUDENBERG.

⁷ STUART, H. A.: Z. Physik **63**, 533 (1930). Der C—O-Abstand beträgt im CH₃OH: $1,41 \pm 0,02$ Å, SCHOMAKER, V., u. D. P. STEVENSON: Am. Soc. **61**, 2924 (1939).

⁸ SMYTH, CH. P., u. W. S. WALLS: Am. Soc. **53**, 527, 2115 (1931); siehe auch H. A. STUART: Molekülstruktur, S. 151.

Dem gewinkelten Aufbau der Alkohole entsprechend ist auch der räumliche Bau der *Äthermoleküle* zu denken. Die Ergebnisse der Kerrkonstantenmessungen zeigen, daß dem Dimethyläther¹ die folgende Struktur und dem Diäthyläther die Raumformel I zu erteilen ist²:



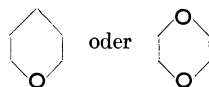
Die im letzten Fall an sich auch denkbare Struktur II — neben vielen anderen Raumlagen — ist wegen sterischer Behinderung der CH₃-Gruppen nicht möglich. In I können die CH₃-Arme um die besonders stabile Gleichgewichtslage kleine Drehschwingungen ausführen. Das folgt ebenfalls aus den von STUART³ durchgeführten Untersuchungen über das innermolekulare Potential solcher Verbindungen, das man aus der Differenz der berechneten und gefundenen Verbrennungswärmen erhält. Im Molekülmodell des Diäthyläthers kommt daher eine gewisse beschränkte freie Drehbarkeit zum Ausdruck.

In ähnlicher Weise stellt die Zick-Zack-Anordnung der Atome im Di-n-propyläther⁴ die bevorzugte räumliche Lagerung dar (vgl. Abb. 23).

Mit diesen Befunden stehen die Ergebnisse der Elektroneninterferenzmethode in Übereinstimmung. Außer dem Winkel 110° für das CH₃-O-CH₃-Molekül⁵ ergeben die Untersuchungen, daß im Äthylen-

oxyd⁵ H₂C—O—CH₂ der C—O-Abstand etwa 1,3 Å und der Sauerstoffwinkel ~70° beträgt.

Diese Beispiele der Strukturbestimmung von O-haltigen Verbindungen mittels physikalischer Methoden beweisen in aller Eindeutigkeit die Winkelung der Bindungen am O-Atom. Es sei hier besonders darauf hingewiesen, daß man aus dem Vorhandensein zahlreicher ringförmiger Verbindungen, in denen ein O-Atom eine CH₂-Gruppe ersetzt hat, z. B.



¹ STUART, H. A.: Z. Physik **59**, 13 (1929). — CO-Abstand: $1,42 \pm 0,02$ Å, SUTTON, L. E., u. L. O. BRÖCKWAY: Am. Soc. **57**, 473 (1935).

² STUART, H. A.: Z. Physik **63**, 533 (1930).

³ STUART, H. A.: Molekülstruktur, S. 101 u. Physik. Z. **32**, 793 (1931).

⁴ STUART, H. A., u. H. VOLKMANN: Ann. Physik (5) **18**, 121 (1933).

⁵ WIERL: Ann. Physik **13**, 453 (1932).

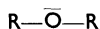
schon lange sehr zu Recht auf einen gewinkelten Bau der X—O—X-Bindung geschlossen hat¹.

Wir können als Ergebnis dieser Betrachtung die Feststellung treffen, daß die Atomfolge C—O—X (X = H oder C) einen Winkel von rund 110°, also den Tetraederwinkel, einschließt. Das Atommodell ähnelt dem des Kohlenstoffs, nur daß beim O und entsprechend beim S-Atom die einsamen Elektronenpaare gleichsam die beiden anderen Liganden darstellen. Andererseits sind aber doch gewisse Unterschiede in den Atommodellen des C- und O-Atoms vorhanden. Unter Berücksichtigung der früher dargelegten Befunde von LÜTTRINGHAUS und KOHLHAAS (vgl. S. 24) an cyclischen Diphenyläthern (\curvearrowright am O-Atom $\sim 129^\circ$) ergibt sich für den Valenzwinkel des O-Atoms eine deutliche Abhängigkeit von den abstoßenden Kräften der Substituenten. Hierzu tritt noch die Möglichkeit einer Mesomerie (vgl. später Kap. II) sowie von induktiven Effekten, die weiterhin Anlaß zur Spreizung des Valenzwinkels geben können. Daher ist der „Valenzwinkel“ am O-Atom im Gegensatz zum C-Atom nicht als konstant anzusehen.

Entsprechend der Stellung des Schwefels im periodischen System der Elemente haben wir uns die Herstellung einer normalen C—S-Atombindung in analoger Weise zu denken wie die Herstellung der C—O-Atombindung. Die Moleküle der Thioalkohole und Thioäther sind ebenfalls gewinkelt, wofür die Ergebnisse chemischer und physikalischer Untersuchungen sprechen². Ebenso wie der Sauerstoff sich an Stelle einer CH₂-Gruppe in einen Ring einbauen läßt, gibt es auch eine Reihe entsprechender Thio-Ringverbindungen, ein weiteres wichtiges Zeichen für den gleichen räumlichen Aufbau der Thio- und Oxidoverbindungen. Auch für den Winkel am S-Atom gilt grundsätzlich das Gleiche wie für den Winkel am O-Atom. Die Neigung zur Winkelspreizung ist hier aber wesentlich geringer als beim O-Atom ausgeprägt². Von einer Konstanz des „Valenz“-Winkels wie beim C-Atom kann man aber nicht sprechen.

2. Oxoniumsalzbildung.

Bei einigen C—O—C-Verbindungen begegnen wir einem besonderen Verhalten, das in wesentlich ausgeprägterem Maße bei den später zu besprechenden C—N-Verbindungen auftritt. Nach der Elektronentheorie besitzt der Sauerstoff in seinen Verbindungen außer den beiden bindenden Elektronenpaaren noch zwei einsame Elektronenpaare:

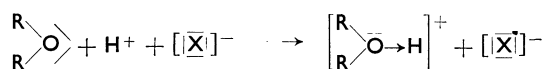


Da grundsätzlich jedes einsame Elektronenpaar anteilig werden kann, indem es sich in eine Oktettlücke einlagert, sieht die Elektronentheorie die Bildung von Verbindungen höherer Ordnung voraus. Im

¹ Über den Sauerstoffwinkel in Heterocyclen vgl. R. PAUL: C. r. **206**, 1028 (1938).

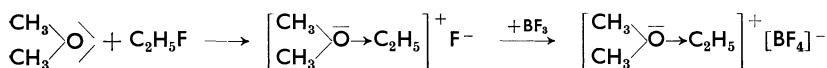
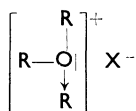
² Der Abstand der Atomkerne einer C—S-Bindung ist etwa 1,80 Å. — Der Winkel am S-Atom im (CH₃)₂S₂ beträgt $\sim 107^\circ$, im SCl₂ etwa 103° . Die schwereren Atome wie As, Sb, Se, Te haben kleinere Valenzwinkel, etwa 95° — 100° .

einfachsten Fall wird ein Proton mit einem einsamen Elektronenpaar anteilig, es entsteht eine Verbindung, in der der Sauerstoff zwar



zweiwertig geblieben — sein Elektronenbestand hat sich ja nicht geändert —, aber dreibindig geworden ist. Da ihm jetzt nur 5 statt der ursprünglichen 6 Elektronen zur Verfügung stehen, führt dies zum Auftreten einer positiven Ladung, deren Sitz man nicht lokalisieren kann. Es ist ein positiv geladener Komplex, ein Kation, entstanden. Diese analog der Ammoniumsalzbildung (vgl. S. 82) in Erscheinung tretende Ausbildung eines *Oxonium*komplexes wird hier als *Oxoniumsalzbildung* bezeichnet¹.

Diese Oxoniumsalzbildung tritt z. B. beim Einleiten von gasförmigem Chlorwasserstoff in absolutem Äther ein. FRIEDEL² hat eine einfache Verbindung dieser Stoffklasse, das Produkt aus $(\text{CH}_3)_2\text{O} + \text{HCl}$, zuerst beschrieben. Aber auch andere tertiäre Oxoniumsalze des Typus z. B.



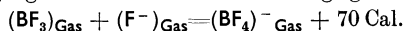
sind neuerdings von A. MEERWEIN³ und Mitarbeitern hergestellt worden. Die Verbindungen besitzen ausgesprochen salzartigen Charakter, lösen sich in Wasser unter sofortiger Hydrolyse mit saurer Reaktion und Zerfall in Äther und Alkohol. Durch Umsetzung mit NaJ entstehen nicht die Oxoniumjodide, sondern nur ihre Zerfallsprodukte (Äther und Alkyljodide), wonach die vergeblichen Versuche zur Anlagerung von CH_3J an $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ zu $[\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]\text{J}$ verständlich werden.

Ganz allgemein nennt man einen Komplex, in dem das Zentralatom eine Atombindung mehr betätigt als seiner Wertigkeit entspricht, einen *Oxoniumkomplex*. Da diese Oxoniumkomplexbildung nur abhängig ist von dem Vorhandensein eines einsamen Elektronenpaares, tritt sie auch bei Verbindungen des Schwefels, Phosphors, Jods und vor allem

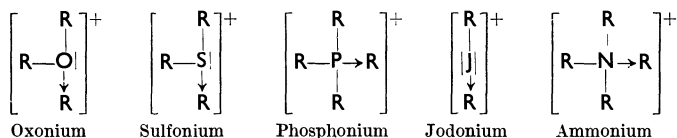
¹ COLLIE u. TICKLE wiesen besonders auf die Formulierung dieser Stoffe mit „vierwertigem“ Sauerstoff zuerst hin. Die vierte „Valenz“ ist im Gegensatz zu den drei ersten eine Ionenbeziehung. Vgl. hierzu F. ARNDT: B. 57, 1903 (1924).

² FRIEDEL: Bl. (2) 24, 160, 241 (1875). — B. 8, 642, 777 (1875).

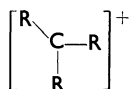
³ MEERWEIN, H.: J. pr. (2) 147, 257 (1937). Diese Oxoniumsalze sind gute Methylierungsmittel. Die Stabilisierung der Oxoniumkomplexe erfolgt durch die HBF_4 - bzw. BF_4^- -Bildung. Nach DE BOER u. VAN LINPT: R. (B) 46, 130 (1927) verläuft dieser Vorgang unter beträchtlichem Energiegewinn,



bei den Verbindungen des Stickstoffs auf, die zuerst bekannt geworden sind. Vgl. Kap. I, S. 82.

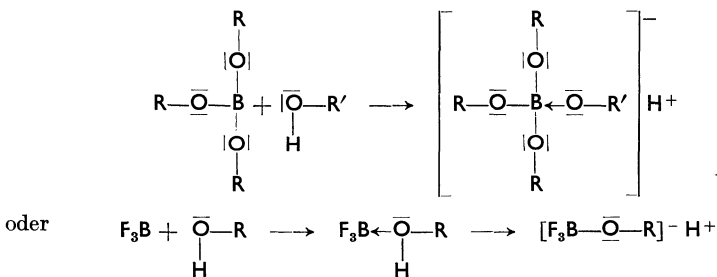


Grundsätzlich müßte auch das in den Oxonium-, Sulfonium- und Jodoniumkomplexen am Zentralatom noch vorhandene einsame Elektronenpaar zur erneuten Aufnahme von Protonen oder Atomgruppen mit Oktettlücken, z. B. von Carbeniumionen



fähig sein. Diese Frage ist bis jetzt nicht sicher entschieden.

Die Anwesenheit von einsamen Elektronenpaaren im Sauerstoffatom macht sich auch in anderer Hinsicht bemerkbar. Nach Untersuchungen von MEERWEIN entstehen aus Alkoholen und Borverbindungen komplexe Stoffe, die sogenannten *Alkoxosäuren*. Sie bilden sich durch Anlagerung des Alkohols an Verbindungen, die von sich aus eine Oktettlücke mitbringen^{1,2}, z. B. an Borfluorid oder Trialkylborsäureester.



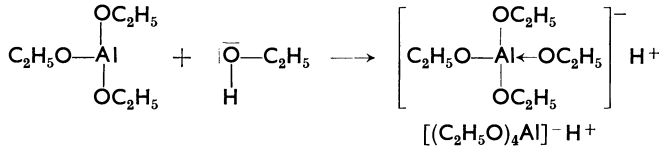
Da bei diesem Vorgang der Alkoholsauerstoff dreibindig wird, dissoziiert das Proton vom O-Atom des Alkohols ab, es entsteht eine komplexe Alkoxosäure von wesentlich größerer Acidität, als sie im Ausgangsalkohol vorhanden ist.

Die Beanspruchung der Elektronen seitens des Sauerstoff- oder Schwefelatoms ist in den Alkoholen und Thioalkoholen bereits so groß, daß der Wasserstoff seine Anteiligkeit an einem Elektronenpaar aufgeben und als Proton abdissoziieren kann. Daher sind Alkohole und Thioalkohole grundsätzlich Säuren, die aber eine sehr geringe Stärke aufweisen. Die Thioalkohole erscheinen infolge der mit

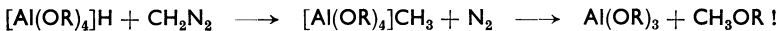
¹ MEERWEIN, H., u. W. PANNWITZ: J. pr. (2) **141**, 123 (1934).

² Auch Verbindungen des Typus $\text{BF}_3 \cdot 2\text{ROH}$, stark saure, im Vakuum unzersetzt destillierende Flüssigkeiten, sind bekannt. Die Bildung ähnlicher Verbindungen tritt auch mit Säuren ein, $\text{BF}_3 + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow (\text{CH}_3\text{CO}-\text{O} \rightarrow \text{BF}_3)\text{H}$, es entsteht eine Säure, die ähnlich stark wie Schwefelsäure ist. MEERWEIN, H.: A. **455**, 227 (1927).

steigender Kernladung zunehmenden Elektronenaffinität gegenüber den Alkoholen als wesentlich stärkere Säuren. Erst durch die Komplexbildung der Alkohole mit Stoffen, die eine Oktettlücke eines Atoms mitbringen, werden auch sie zu starken Säuren. In entsprechender Weise steigt die Acidität der Borsäure selbst durch Zugabe von Alkoholen. Diese Aciditätssteigerung, z. B. durch Mannit, kann man in folgender Weise zur titrimetrischen Bestimmung der Borsäure ausnutzen. Außer den Borverbindungen geben Alkoxokomplexe die Verbindungen des Al, Be, Hg, Zn, Li, Mg, Sb, As, Sn, Ti, Te, z. B.



Die komplexe Aluminiumsäure ist einbasisch und kann titrimetrisch gut bestimmt werden. Sie reagiert in üblicher Weise mit Diazomethan nach:



So lassen sich Alkohole mittels Diazomethan veräthern, was sonst wegen der geringen Acidität der Alkohole nicht möglich ist.

Von diesen Alkoxosäuren hat MEERWEIN¹ zahlreiche Salze herstellen können.

F. Die Kohlenstoff-Stickstoffbindung.

Die Atomtheorie lehrt, daß der Stickstoff im Ammoniak die drei H-Atome unter einem Winkel von 90° bindet². Da wie beim Wasser noch innermolekulare Kräfte das System deformieren, entsteht aus der rechteckigen Form eine flache Pyramide mit dem N-Atom als Spitze und den H-Atomen an den drei Ecken der Grundfläche (Abb. 23 a).

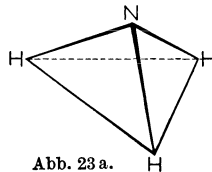


Abb. 23 a.

Dieser räumliche Aufbau des Ammoniakmoleküls wird durch physikalische Untersuchungen, wie z. B. die Ultrarotspektren³ oder die Messung des Dipolmomentes, $\mu = 1,44$ D, gestützt. Der Abstand N—H

¹ MEERWEIN, H.: A. **476**, 113 (1929).

² Der Stickstoff besitzt in seiner äußeren Elektronenschale (L-Schale) fünf Elektronen, von denen zwei s- und drei p-Elektronen sind. Vgl. hierzu Kap. II, S. 96, Anm. 3.

³ Z. B. BADGER, R. M., u. C. H. CARTWRIGHT: Physic. Rev. **33**, 692 (1929); vgl. auch H. A. STUART: Buch, S. 321 ff.

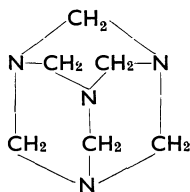
ist 1,01 Å, der Winkel am N-Atom beträgt etwa 108° (Tetraeder). Wir werden daher auch bei Stoffen, in denen 1, 2 oder schließlich alle

3 H-Atome im NH₃ durch $-\overset{\text{R}}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}-\overset{\text{R}}{\text{R}}$ (R = H usw.) ersetzt sind, mit einem

gleichen räumlichen Bau dieser Moleküle rechnen müssen. Dafür sprechen z. B. die Dipolmomente CH₃NH₂: $\mu = 1,23$ D, (CH₃)₂NH: $\mu = 0,96$ D, und (CH₃)₂N: $\mu = 0,70$ D. Auch die schon lange bekannte Tatsache, in C-Ringen den Kohlenstoff durch Stickstoff ersetzen zu können (—NH ist sterisch gleichwertig einem CH₂—), weist eindeutig auf diese Raumvorstellung hin. Hiernach sollte man bei geeignet substituierten Molekülen N $\begin{matrix} \swarrow \text{c} \\ \searrow \text{b} \\ \text{a} \end{matrix}$ das Auftreten optischer Aktivität erwarten. Trotz eifrigen

Suchens ist bisher kein derartiger Fall bekannt geworden. Grundsätzlich kann eine solche Möglichkeit nicht geleugnet werden, nur dürfte das im allgemeinen sehr leicht erfolgende Durchschwingen des N-Atoms von der Spitze der stumpfen Pyramide durch die ebene Anordnung nach der entgegengesetzten Seite der Grundfläche eine äußerst rasch erfolgende Racemisierung hervorrufen. Dies könnte die Erfolglosigkeit der bisherigen Spaltungsversuche an Nabc-Verbindungen durchaus erklären¹.

Eine etwas komplizierter aufgebaute N-Verbindung, das Hexamethylenetetramin (CH₂)₆N₄, hat wegen ihres besonderen räumlichen Aufbaus eingehende Bearbeitung gefunden. Die chemische Strukturermittlung führte zu folgender Formel:



Aus den Röntgenuntersuchungen folgt der räumliche Aufbau in Form eines Oktaeders. Die CH₂-Gruppen sind durch ein Tetraeder von N-Atomen aneinander gekettet² (Abb. 24).

¹ Vgl. hierzu MEISENHEIMER: B. **57**, 1747 (1924). Weitere Arbeiten von MEISENHEIMER, der sich um die „Enrätselung“ so mancher merkwürdiger Isomeriefälle bei Verbindungen des Typs Nabc sehr verdient gemacht hat, siehe in dem eingangs zitierten Schrifttum über Stereochemie. Eine quantenmechanische Begründung für die Nicht-Existenz der optischen Antipoden Nabc siehe UHLENBECK u. DENNISON: Physic. Rev. (2) **41**, 313 (1932).

² Durch eine neuerlich durchgeführte FOURLIER-Analyse der Elektronenbeugungsaufnahmen von Hexamethylenetetramin konnten H. G. GRIMM, R. BRILL u. Mitarbeiter [Naturwiss. **26**, 29 (1938)] zeigen, daß die für den festen Stoff gefundene Elektronendichte eine chemische Bindung der Moleküle aneinander, etwa durch H-Brücken, zum Ausdruck bringt. Diesem besonderen Krystallaufbau entsprechen gut die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Hexamethylenetetramins, z. B. die Unschmelzbarkeit, die Bildung zahlreicher Additionsverbindungen u. ä. mehr. Wir kommen später noch einmal auf diese interessante Tatsache des Vorliegens von H-Brücken zurück, Kap. II, S. 145.

Infolge der tetraedrischen Anordnung der Liganden eines N-Atoms treten beim Ersatz von C durch N in cyclischen Verbindungen ganz ähnliche *Isomerie-* und *Spannungsverhältnisse* auf¹.

So sind z. B. aus Spannungsgründen von den in wichtigen Alkaloiden vorkommenden heterocyclischen Ringsystemen, dem Tropan (I) und dem Chinuclidin (II)

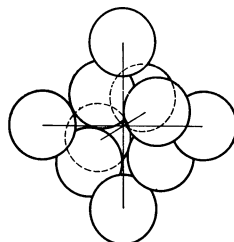
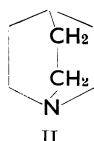
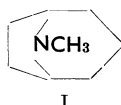
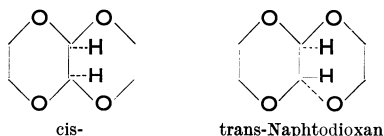


Abb. 24. Raumanordnung des Hexamethylentetramins. (Entnommen aus FREUDENBERG, Stereochemie).


nur die Verbindungen mit einer *cis*-Verknüpfung der Brücke bekannt (vgl. den früher erläuterten Fall des *cis*- und *trans*-Camphers). In kondensierten Systemen wie dem Dekahydrochinolin oder -isochinolin sind dagegen ebenso wie beim Dekalin zwei *cis-trans*-isomere Verbindungen aufgefunden worden, die sich durch die verschiedene räumliche Verknüpfung der ringschließenden Atome unterscheiden:



Analog führt die Bildung bicyclischer Äther zu *cis*- und *trans*-Isomeren.



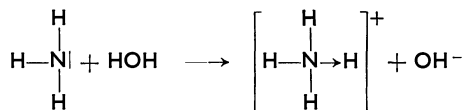
Die quantitative Prüfung der Spannungstheorie an heterocyclischen Systemen ist noch wenig bearbeitet. Aus den bisherigen Ergebnissen, die hier nicht wiedergegeben werden können, folgt, daß man mit einer Übertragung der an carbocyclischen Verbindungen gewonnenen Erkenntnisse auf Fragen der Spannung in Heterocyclen Vorsicht walten lassen muß². Wegen der einsamen Elektronenpaare des Stickstoffs oder Sauerstoffs dürften hier innermolekulare Wirkungen die Deutung der Spannungsverhältnisse nicht so einfach gestalten wie bei den carbocyclischen Substanzen.

¹ Über die Raumformel des Piperidins  vgl. BINOY KANTA CHAUDHURI: C. 1938 I, 292.

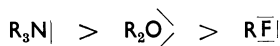
² Vgl. W. HÜCKEL: Theoretische Grundlagen der organischen Chemie. I, 70.

G. Ammonium- und Sulfoniumverbindungen.

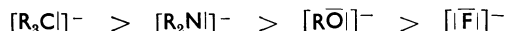
In besonders ausgeprägtem Maße finden wir bei den Stickstoffverbindungen das Vermögen, *Oniumkomplexe* zu bilden. Dieses Anteiligwerden eines Protons am einsamen Elektronenpaar des Stickstoffs bedingt z. B. die Basennatur des NH_3 ,



ist doch die Basizität einer Verbindung als die Aufnahmefähigkeit für Protonen definiert¹. Je mehr das einsame Elektronenpaar, das der Bindung eines Protons zur Verfügung gestellt werden kann, von dem Zentralatom beansprucht wird, desto geringer ist der Basencharakter. Daher findet mit steigender Kernladung eine Abnahme der Basizität statt.



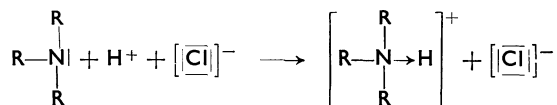
Der basische Charakter fällt auch bei den wegen ihrer Protonenaffinität als Basen anzusprechenden Anionen in der folgenden Reihe:



d. h. der Säurecharakter nimmt zu:



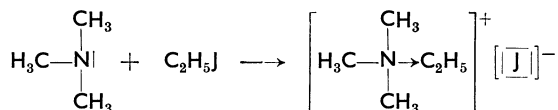
Die Bildung eines Ammoniumsalzes findet in der Elektronenformulierung folgenden Ausdruck:



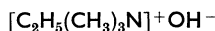
Der Stickstoff geht also nicht — wie man in der Sprache der Valenztheorie sagte — aus dem drei- in den fünfwertigen Zustand über; er behält seine Dreiwertigkeit, wird aber *vierbindig*. Die sogenannte fünfte Valenz des N-Atoms ist eine Ionenbeziehung und grundlegend verschieden von den übrigen vier wirklichen Bindungen. Der Komplex wird demnach Träger einer positiven, nicht lokalisierten Ladung. Man spricht hier häufig von einem koordinativ-*vierwertigen* Stickstoff. Da die Koordinationszahl im Sinne von WERNER und PFEIFFER aber nur ein räumlicher Begriff ist, der die Zahl der um das Zentralatom angeordneten Atome oder Atomgruppen angibt, aber nichts über die näheren Beziehungen zum Zentralatom (Ionenbeziehung oder Atombindung) aussagt, ist der Ausdruck koordinativ-vierwertig begriffsverwirrend. Wir sprechen in solchen Fällen von einem *koordinativ-x-zähligen* Zentralatom. Der Stickstoff ist also in den Ammoniumsalzen koordinativ-vierzählig, doch hat der Koordinationsbegriff in der Elektronentheorie keine größere Bedeutung.

¹ BRÖNSTEDT, J. N.: B. 61, 2049 (1928).

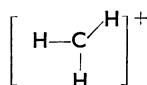
In gleicher Weise wie die Bildung eines Ammoniumsalzes aus $N(R)_3 + HCl$ zum $[N(R)_3H]Cl$ führt, kennt man auch „quartäre“ Ammoniumkationen mit 4 C-haltigen Liganden:



Setzt man aus diesen Salzen durch Zugabe von Ag_2O die zugrunde liegende Base

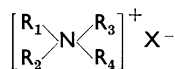


in Freiheit, so zeigen die Leitfähigkeitsmessungen, daß eine sehr starke Base entstanden ist. Diese quartären Ammoniumverbindungen gehören zu den stärksten Basen, die man kennt. Die Aufnahme des Protons bzw. hier einer Atomgruppe mit einer Oktettlücke

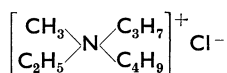


führt zu einer besonderen Verfestigung des gesamten Atombindungssystems.

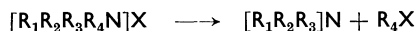
Die dem Methan gleiche Oktettgruppierung der 4 Liganden in quartären Ammoniumsalzen muß auch in räumlicher Beziehung dieselben Folgerungen haben. Mit anderen Worten: eine Verbindung



muß bei geeigneter Wahl der Versuchsbedingungen in optische Antipoden spaltbar sein. Das ist in der Tat auch in zahlreichen Fällen, z. B. bei dem



gelingen¹ und beweist, daß der Ammoniumstickstoff seine 4 Liganden an den Ecken eines Tetraeders bindet, in dessen Schwerpunkt das Zentralatom, der Stickstoff, sich befindet. Racemisierung tritt erst bei Zerstörung der Oktettkonfiguration ein:



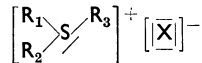
Des weiteren gelang die Einführung eines N-Atoms in ein Spiran², dessen Spaltung in optische Antipoden die Tetraederstruktur des N-Atoms zur Voraussetzung haben muß. Eine Reihe weiterer Tatsachen, die hier übergangen werden müssen, zeigen die weitgehende Analogie im räumlichen Aufbau der Ammoniumverbindungen mit den

¹ LE BEL: C. r. **112**, 724 (1891) — B. **33**, 1003 (1900).

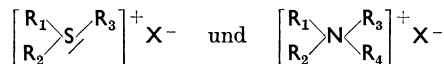
² MILLS, H.: Spaltung des 4-Phenyl-4'-carboxäthyl-bispiperidinium-1, 1'-spiran-bromid. Soc. **127**, 2507 (1925).

Kohlenstoffverbindungen, so daß an dem tetraedrischen Bau des koordinativ-vierzähligen Ammoniumstickstoffs nicht zu zweifeln ist¹.

Wenngleich die Tendenz zur Ausbildung von Oxonium- und Sulfoniumsalzen nicht so ausgeprägt ist wie die von Ammoniumverbindungen, so kennt man doch Stoffe wie:

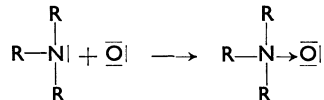


die sich ebenfalls in optische Antipoden zerlegen lassen². Man wird daher annehmen müssen, daß auch das S-Atom eine tetraedrische Gruppierung der Liganden um sich herum anstrebt. Diese Verbindungen weisen aber einen wichtigen Unterschied gegenüber den Ammoniumverbindungen auf: als „vierter Ligand“ ist ein einsames Elektronenpaar vorhanden. Zum Vergleich sind die beiden Formeln der Sulfonium- und Ammoniumverbindungen nebeneinander gestellt.

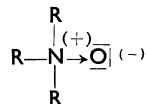


H. Semipolare Bindung.

Die Tendenz zum Anteiligwerden des einsamen N-Elektronenpaares tritt auch gegenüber Atomen in Erscheinung, die von sich aus eine Oktettlücke mitbringen, also ein Elektronensextett besitzen. Wir können daher die Hereinnahme eines Sauerstoffatoms in den Elektronenverband einesamins folgendermaßen wiedergeben:



In diesen *Amin-Oxyden* muß der Stickstoff infolge des Anteiligwerdens seines einsamen Elektronenpaares aber *positiv*, das Sauerstoffatom dagegen wegen der Übernahme eines bindenden Elektronenpaares *negativ* geladen sein. Zu der entstandenen Atombindung N—O kommt noch eine Polarität hinzu, eine Ionenbeziehung, so daß die obige Formel folgendermaßen zu ergänzen ist:



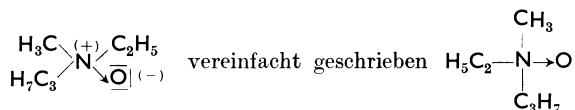
Vielfach hat man diese Stoffe als Verbindungen mit einer halb- oder semipolaren *Doppelbindung* bezeichnet. Da aber keine doppelte Atom-

¹ Vgl. G. WITTIG: Stereochemie, S. 168ff.

² Auch die Selenoniumsalze sind spaltbar und zeigen daher die tetraedrische Anordnung um das Selenatom. In gleicher Weise ist der räumliche Aufbau der Siliconium-, Phosphonium- und Arsoniumverbindungen zu denken. Vgl. J. POPE: Soc. 77, 1072 (1900).

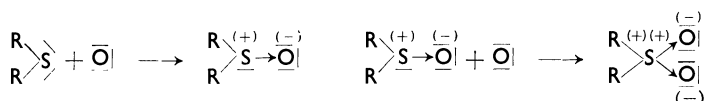
bindung ausgebildet wird, setzt man hierfür besser den Ausdruck „semipolare“ Bindung¹. Dies geht auch aus der Bestimmung des Parachors solcher Verbindungen hervor. Das Vorhandensein von Doppelbindungen weist sich durch ein bestimmtes Bindungsinkrement aus, das in Stoffen mit semipolaren Bindungen nicht gefunden wird².

Aminoxyde, die durch verschiedene Reste substituiert sind, müssen ebenfalls wegen der koordinativen Vierzähligkeit des N-Atoms in optische Antipoden spaltbar sein (Tetraederkonfiguration!). Diesbezügliche Versuche haben die Spaltbarkeit solcher Verbindungen³, z. B. des

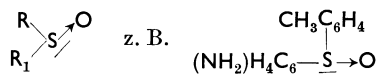


und zahlreicher anderer analoger Stoffe, erwiesen.

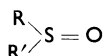
Auch die einsamen Elektronenpaare in den Thioäthern vermögen in Analogie zu den Aminen Sauerstoffatome zu addieren, wobei *Sulfoxyde* bzw. nach nochmaliger Sauerstoffaufnahme die *Sulfone* entstehen.



Hier sind die Bindungen zwischen S und O ebenfalls semipolar. Aus der Existenz optisch aktiver Sulfoniumverbindungen sowie optisch aktiver Aminoxyde wird man folgern können, daß auch *optisch aktive Sulfoxyde* zugänglich sind. Diese Folgerung der Oktetttheorie hat durch den Versuch bestätigt werden können. Die Sulfoxyde



sind spaltbar⁴, als „vierter Substituent“ fungiert vermutlich das noch vorhandene einsame Elektronenpaar des Schwefelatoms. Nach der klassischen „Valenzlehre“ wäre eine solche Spaltung



unverständlich.

Bei dieser Gelegenheit sei auf die Elektronenformulierung der *Säuren des Schwefels* hingewiesen, die durch aufeinanderfolgenden Ersatz der

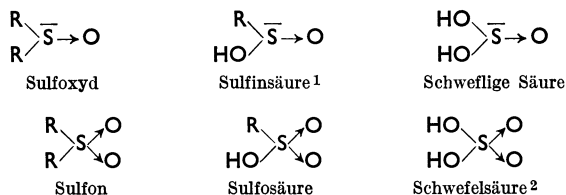
¹ Vgl. B. EISTERT: Buch S. 28. Die „5. Valenz“ in der klassischen Formel der Aminoxyde ist wieder eine Ionenbeziehung, die nach der Schreibweise der Elektronentheorie nicht als Strich formuliert wird.

² Vgl. hierzu SIPPEL: Ang. Ch. **42**, 849, 873 (1929); ferner B. **63**, 1818 (1930). Bei Rückschlüssen auf die Konstitution, die sich *nur* auf Parachorwerte stützen, ist aber Vorsicht geboten. Siehe dazu W. HÜCKEL: Theoretische Grundlagen. Bd. II, S. 161 u. Anm. 2. Vgl. ferner R. MANZONI-ANSIDEI: C. **1938 I**, 53.

³ MEISENHEIMER, J.: B. **41**, 3966 (1908) — A. **385**, 117 (1911); **428**, 252 (1922); **449**, 191 (1926).

⁴ KENYON, J., PHILLIPS, H. u. Mitarb.: Soc. **127**, 2552 (1925); **1926**, 2079; **1927**, 188; **1928**, 3000.

R-Gruppen in den Sulfoxyden und Sulfonen durch OH abgeleitet werden können.



Keine dieser Verbindungen enthält eine wahre, doppelte Atombindung, die Bindungen zwischen S und O sind semipolar.

II. Die doppelte Atombindung.

A. Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung.

1. Theorien der Doppelbindung.

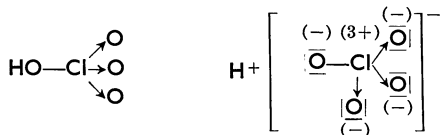
Gelegentlich der Besprechung von Ringbildungen aus mehreren untereinander einfach gebundenen Kohlenstoffatomen hatten wir bereits die Möglichkeit der Bildung eines 2-Rings bei der Verknüpfung von 2 C-Atomen gestreift. Wegen der besonderen physikalischen und chemischen Eigenschaften, die dieser Anordnung der Bindungen zweier C-Atome, der *Doppelbindung*, zukommen, ist ihre gesonderte, eingehende Besprechung gerechtfertigt. Wir werden im folgenden sehen, daß diese Doppelbindung eine Reihe neuer, wichtiger Erscheinungen bedingt, deren Kombination mit den im ersten Kapitel besprochenen Tatsachen des Zustandes einer einfachen Kohlenstoffatombindung uns ein weitgehendes Verständnis vom Aufbau und den Reaktionen des überwiegenden Teiles aller organischen Verbindungen ermöglicht.

a) Partialvalenzhypothese von J. THIELE.

Von den verschiedenen Theorien zur Erklärung des besonderen reaktiven Verhaltens von Stoffen mit Doppelbindungen hebt sich besonders die von J. THIELE³ stammende „Partialvalenz“-Hypothese hervor, die den Anlaß zu zahlreichen Versuchen auf diesem Gebiet gegeben hat. Die THIELESche Theorie beruht auf der Vorstellung, daß bei der Herstellung einer doppelten Kohlenstoffatombindung nicht die gesamte zur Verfügung stehende „Valenzkraft“ der beiden beteiligten

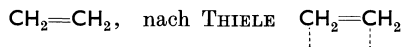
¹ Die Ester sind in optische Antipoden spaltbar.

² In derselben Weise sind die Sauerstoffsäuren der Halogene zu formulieren. Sie enthalten nur einfach, semipolar gebundene O-Atome, keine Doppelbindungen; z. B.



³ THIELE, J.: A. **306**, 87 (1899); vgl. auch A. **311**, 194, 241 (1900).

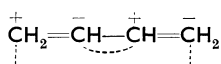
C-Atome völlig verbraucht wird, sondern an jedem C-Atom noch ein gewisser, wenn auch geringer Teil der „Valenzkraft“ frei verfügbar bleibt. In seinen Formeln drückt dies THIELE durch punktierte Linien aus, z. B.



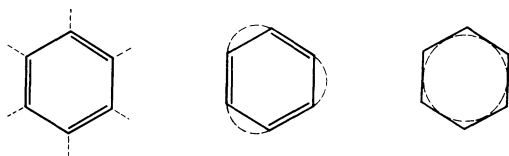
Die chemischen Reaktionen sollen sich nun in der Weise abspielen, daß z. B. Halogenatome an diese „Partialvalenzen“ angelagert werden, worauf schließlich eine feste normale C-Halogenbindung unter Aufhebung der C=C-Doppelbindung den Reaktionsvorgang beendet. Das Vorhandensein dieser Partialvalenzen oder Restaffinitäten wäre demnach die Ursache für das leichte Eintreten zahlreicher Additionsreaktionen an C=C-Doppelbindungen. In einem konjugierten System sind nun mehrere dieser Partialvalenzen vorhanden, von denen sich etwa beim Butadien die mittleren gegenseitig absättigen. Man erhält dann ein Bindungssystem, das an den Enden die zur Reaktion erforderlichen Restaffinitäten trägt und so die seinerzeit vor allem an solchen Dienen beobachtete 1, 4-Addition recht anschaulich wiedergibt.



Diese von THIELE zur Deutung des reaktiven Verhaltens ungesättigter, konjugierter Systeme gegebene Formel wird mit dem Vorhandensein polarer Ladungen an den einzelnen C-Atomen verständlich zu machen gesucht, indem der innere Partialvalenzausgleich mit der Absättigung von Magnetchen verglichen wird.



Einen besonderen Erfolg errang die THIELESche Theorie mit der Deutung des aromatischen Bindungszustandes im Benzol. Infolge der gegenseitigen Absättigung der Partialvalenzen im Ring entsteht eine völlig gleichmäßige „Valenz“-Verteilung innerhalb des Benzolrings, die nach außen hin keine „Restaffinitäten“ mehr zu erkennen gibt; der aromatische Zustand wird so ausgezeichnet wiedergegeben.



Wenngleich diese heuristische Vorstellung eine Reihe von Tatsachen recht gut wiedergibt, mußte die Theorie doch letzten Endes wegen der unklaren Fassung des Begriffs der Partialvalenz, des „Valenzbegriffs“ überhaupt in einer allgemeinen Anwendung versagen.

Später entwickelten H. WIELAND¹ und insbesondere E. WEITZ² auf Grund ihrer Arbeiten über die „Valenztautomerie“ (vgl. Kap. IV, S. 295)

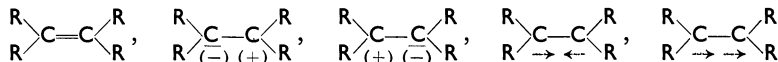
¹ WIELAND, H.: B. **53**, 1318 (1920); **55**, 1806 (1922).

² WEITZ, E.: B. **55**, 2868 (1922).

Vorstellungen über den Bindungszustand der C=C-Doppelbindung, die den heutigen Vorstellungen schon sehr nahe kamen. Wir gehen hierauf in dem Kapitel Valenztautomerie noch näher ein.

b) Elektronische Deutung der Doppelbindung; die Mesomerie.

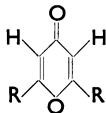
Nach der Elektronentheorie sind die beiden C-Atome der Äthylen-Gruppe durch vier Elektronen, also zwei Elektronenpaare, miteinander verknüpft. Wir haben oben gesehen, daß zum Zusammenhalt zweier Atome ein Elektronenpaar grundsätzlich genügt. Es ist daher zu erwarten, daß das zweite Elektronenpaar Besonderheiten zeigen wird. So muß es auf äußere Einflüsse leichter ansprechen als das erste; es wird alle Erscheinungen, die wir bei der einfachen Bindung kennen gelernt haben, bevorzugt aufweisen. Daher sind grundsätzlich Polarisierung und Ionisierung wie auch die Aufspaltung in radikalische Teile möglich, die hier allerdings infolge des Zusammenhalts nicht zur Bildung frei beweglicher Ionen oder von Monoradikalen, sondern nur zu Zwitterionen bzw. Biradikalen führen können¹.



LAPWORTH² war wohl der erste, der diesen Gedanken ausführte und zu einer Theorie über den Ablauf chemischer Reaktionen benutzte. Während die „elektromeren Verschiebungen“ in diesen Theorien als *Einleitungen* chemischer *Reaktionen*, d. h. als Vorstufe, erscheinen und die Verbindungen selbst die „normalen“ Formeln haben sollen, haben sich in der Folge diese elektromeren Verschiebungen als sehr wesentlich zur Beschreibung der Verbindungen *selbst* erwiesen.

Am klarsten finden sich diese Überlegungen, die durch die moderne Quantentheorie später ihre glänzende Bestätigung fanden, in Arbeiten von F. ARNDT³. Wir folgen deshalb den experimentellen Ergebnissen und den daraus abgeleiteten theoretischen Folgerungen dieses Forschers, die von der Untersuchung der γ -Pyrone ihren Ausgang nahmen.

Die γ -Pyrone



müßten eigentlich bei Annahme der Richtigkeit dieser Formel in ihrem chemischen Verhalten gewisse Ähnlichkeit mit ungesättigten Ketonen, etwa dem

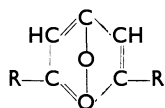


¹ Zur Formulierung vgl. S. 96, Anm. 4.

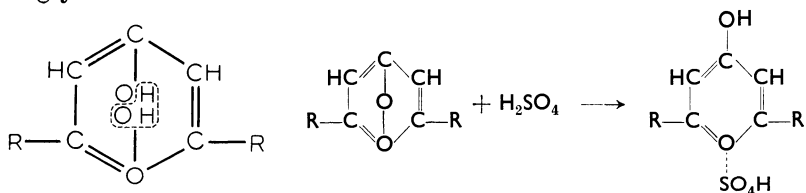
² Vgl. ferner LOWRY, ROBINSON u. INGOLD, zusammenfass. Darst. — ROBINSON: Versuch einer Elektronentheorie organ.-chem. Reaktionen. Stuttgart: Verlag Enke. Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge, 14 (1932). Dort ausführliche Schrifttumsangaben.

³ ARNDT, F., u. B. EISTERT: Z. El.Ch. **31** B, 125.

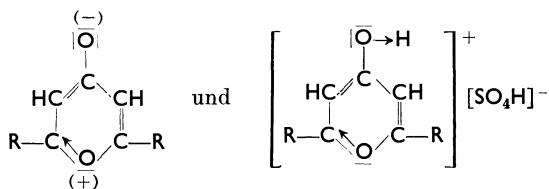
Dibenzalacetone oder verwandten Verbindungstypen, zeigen. Die offenen Diolenketone geben leicht alle charakteristischen Nachweisreaktionen der beiden Doppelbindungen und der Carbonylgruppe. Ganz anders ist aber das chemische Verhalten der γ -Pyrone. In den allermeisten Fällen versagen die üblichen Nachweisreaktionen der Ketogruppe, und bei Versuchen zum Nachweis der Doppelbindungen z. B. durch Addition von Halogenen erhält man keine einfachen Additionsprodukte, sondern in verwickelter Reaktion andere Stoffe¹. Auch die für ungesättigte Ketone charakteristische Farbreaktion mit konz. H_2SO_4 (Halochromie) versagt bei den γ -Pyrone. Die Strukturformel steht also mit diesem chemischen Verhalten nicht in Einklang. Daher ist man schon frühzeitig zu einer abgeänderten Schreibweise für die γ -Pyrone übergegangen. COLLIE² formulierte diese Verbindungen in folgender Weise:



Der Ring-Sauerstoff ist in der Sprache der alten Valenzlehre vierwertig, ein Oxoniumsauerstoff geworden. Die Formel ist als ein inneres Salz des basischen Oxoniumsauerstoffs mit einer sauren phenolischen OH-Gruppe aufzufassen. Durch Zugabe von starken Säuren entstehen dann „Pyroniumsalze“, deren Farblosigkeit und gesättigter Charakter sich nach WERNER ungezwungen auf das Vorliegen eines benzoiden, aromatischen Ringsystems zurückführen läßt.



In der Sprache der Elektronentheorie werden die COLLIESche Pyronformel³ und die WERNERSchen Pyroniumsalze folgendermaßen geschrieben (die „vierte Valenz“ des Sauerstoffs ist eine Ionenbeziehung, vgl. oben Kap. I, S. 76):



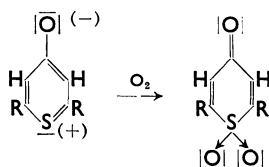
Die COLLIESche Pyronformel enthält demnach als inneres Salz gleichzeitig eine positive und eine negative Ladung im Molekül, es liegt ein

¹ Vgl. z. B. BEDEKAR, KAUSHAL u. DES LAPANDE: J. Indian chem. Soc. **12**, 465 (1935).

² COLLIE: Soc. **85**, 973 (1904).

³ Vgl. F. ARNDT: B. **57**, 1903 (1924).

„Zwitterion“, eine Art Betain¹, vor. In dieser Oxoniumbetainformel ist keine Ketogruppe und keine olefinische Doppelbindung vorhanden. Die Formel erklärt also das Nichteintreten der für diese Atomgruppen charakteristischen Reaktionen in den γ -Pyronen. Der Ringsauerstoff wird nicht nur in den Ring als Brücke eingebaut, sondern er nimmt auch mit einem seiner beiden einsamen Elektronenpaare am Ring teil, der dadurch in ein benzoides System umgewandelt wird. Diese Auffassung muß sich an geeigneten Verbindungen durch den Versuch nachweisen lassen. Denselben Verhältnissen wie beim γ -Pyron begegnen wir bei einer Ringverbindung, die statt des Sauerstoffatoms ein Schwefelatom enthält, bei den sogenannten 1-Thio- γ -pyronen. In diesen 1-Thio- γ -pyronen kann man durch Autoxydation ein bzw. beide einsamen Elektronenpaare des Ringschwefelatoms festlegen².



Dabei muß — die Richtigkeit der obigen Annahme von der Beteiligung einsamer Elektronenpaare des O- und S-Atoms unter Bildung der benzoiden, zwitterionischen Bindungsanordnung vorausgesetzt — ein Stoff entstehen, der nun alle typischen Gruppenreaktionen der C=O- und C=C-Doppelbindung gibt. Das 1-Thio- γ -pyronsulfonyl zeigt in der Tat alle die genannten typischen Gruppenreaktionen der Diolefinketone; es ist gelb, addiert 4 Br-Atome und gibt mit konz. Säuren eine Halochromie.

Wenngleich die Zwitterionenformel der freien Pyrone eine weitgehende Übereinstimmung mit der Erfahrung wiedergibt, so lassen sich doch andererseits eine Reihe von Tatsachen anführen, die gegen diese extrem polare Formulierung sprechen³.

So zeigen die γ -Thiopyrone, welche an Stelle der C=O die C=S Gruppe tragen, je nach den Substituenten R ein verschiedenes Verhalten⁴. Ist R = CH₃, so sind die Stoffe schwach gelb gefärbt und geben keine Ketonreaktionen; ist aber R = COOC₂H₅, so erhält man Nachweisreaktionen der Ketogruppe, und die tiefe Farbe mancher Derivate deutet auf das Vorliegen eines echten ungesättigten Ketons hin.

Besonders lehrreich ist das Ergebnis der Messung des Dipolmoments gewisser γ -Pyrone⁵. Bei der ausgesprochen unsymmetrischen Ladungsverteilung in der Zwitterionenformel des γ -Pyrone sollte man, wie auch

¹ Nach R. KUHN versteht man unter Betainen gesättigte, peralkylierte Stoffe, z. B. (R)₃N—CH₂—COO⁽⁻⁾, während (R)₂NH—CH₂—COO⁽⁻⁾ ein Zwitterion ist.
(+)

² ARNDT, F., P. NACHTWEY, J. PUSCH: B. **58**, 1636 (1925); ARNDT, F., u. N. BEKIR: B. **63**, 2393 (1930).

³ Einwände gegen die COLLIESche Formel: WILLSTÄTTER u. PUMMERER: B. **38**, 1463 (1905).

⁴ ARNDT, F., u. P. NACHTWEY: B. **56**, 2406 (1923); **58**, 1633, 1644 (1925).

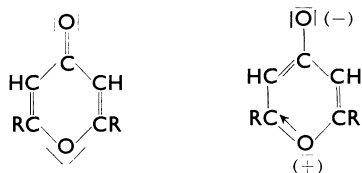
⁵ SUTTON: Trans. Faraday Soc. **30**, 789 (1934). — ARNDT, F., MARTIN, PARTINGTON: Soc. **1935**, 602. — WASSILIEW, W. G., u. J. K. SYRKIN: C. **1937 II**, 1353.

bei anderen Zwitterionen¹, das Auftreten eines hohen Dipolmomentes erwarten. Das ist aber nicht der Fall. Das gemessene Moment ist zwar höher als der Ketonformel entsprechen würde, aber im ganzen bei weitem niedriger als es für ein Zwitterion mit benzoidem Ringsystem sein müßte.

Es lassen sich noch eine Reihe weiterer Gründe dafür anführen, daß einmal die Keton- und das andere Mal die Zwitterionenformel auf gewisse Reaktionen anspricht. Beide Reaktionstypen sind meist nicht sehr ausgeprägt, in ihrem eigentlichen Wesen „verschleiert“. Man kann also nicht sagen, daß die eine oder die andere Pyronformel den allgemein zutreffenden Ausdruck für das chemische Verhalten dieser Stoffklasse darstellt².

Es erhebt sich nun die Frage, ob und wie man dieses besondere Verhalten der γ -Pyrone verständlich machen und in einem Formelbild darstellen kann. Man könnte daran denken, daß in einer Lösung dieser Pyrone zwei Arten von Molekülen vorhanden sind, die in einem Gleichgewicht etwa wie Keto- und Enolform des Acetessigesters zueinander stehen. Je nach der Art des betreffenden γ -Pyronderivates und je nach den wechselnden äußeren Bedingungen wäre dann in der Lösung mehr die eine oder andere Form vertreten. Gegen diese Auffassung spricht, daß weder bei den γ -Pyrone noch in anderen ähnlichen Fällen jemals die Herstellung einer reinen Form — entweder Keto- oder Zwitterion — gelungen ist. Wir können also weder mit einer Keto- noch einer Zwitterionenformel das reaktive Verhalten der γ -Pyrone eindeutig darstellen, ja wir können auch nicht die eine oder die andere Form bei irgendeinem Pyronderivat in reiner, einheitlicher Form isolieren. Das chemische Verhalten dieser Stoffklassen zeigt auch nicht die typischen Eigenschaften der beiden Formen zugehörigen funktionellen Gruppen, sie treten vielmehr undeutlich, gleichsam „verwischt“ in Erscheinung. Der wirkliche Zustand der Pyrone liegt demnach *zwischen* diesen beiden *Grenzformen*, wie wir die Keto- und Zwitterionenformel bezeichnen wollen³. Im Gegensatz hierzu liegt bei der Keto-Enolautomerie ein Gleichgewicht wahrer isomerer, grundsätzlich in Substanz darzustellender Verbindungen vor (vgl. Kap. V, S. 321).

Betrachten wir die Unterschiede dieser beiden Grenzformen, wie sie sich elektronentheoretisch darstellen. Die zugehörigen Formeln gehen ineinander über *durch eine einfache Elektronenverschiebung*:



¹ HAUSSER, I., R. KUHN u. FR. GIRAL: Naturwiss. **23**, 639 (1935) — C. **1936 II**, 814.

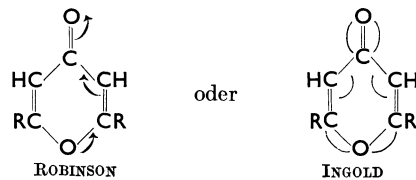
² ARNDT, F.: B. **63**, 2963 (1930).

³ Vgl. insbesondere die ausgezeichnete Darstellung von B. EISTERT: Tautomerie und Mesomerie. Stuttgart: Verlag Ferd. Enke. 1938. Dort ausführliche Angaben des einschlägigen Schrifttums. — Ferner G. SCHWARZENBACH u. Mitarb.: Molekulare Resonanzsysteme. Z. B. Helv. **20**, 490, 498, 627—33, 654—58, 1253—60, 1591—1600; **21**, 1636. — Zusammenf. Darst. von N. V. SIDGWICK: Soc. **1937**, 694. — INGOLD, C. K.: Nature (London) **141**, 314 (1938).

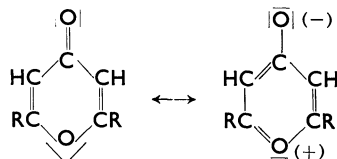
Im Gegensatz zur Keto-Enoltautomerie bleibt aber die Reihenfolge aller Atomkerne, also aller C-, H-, O- usw. Atome, unverändert. Beide Formeln, die sich nur durch eine verschiedene Elektronenanordnung — durch eine elektromere Verschiebung — unterscheiden, stellen die in keinem Falle verwirklichten Grenzformeln der γ -Pyrone dar. Da es sich letzten Endes um Verschiebung von Elektronenbahnen handelt, sind aber alle Zwischenstufen denkbar. Die elektromere Verschiebung kann durch die einsamen Elektronenpaare des Ringsauerstoffs veranlaßt werden, von denen wir oben (Kap. I, S. 76 ff.) sahen, daß sie bestrebt sind, „Oniumkomplexe“ zu bilden, d. h. anteilig zu werden. Diese einsamen Elektronenpaare werden zwar einerseits von der Kernladung des Sauerstoffs kompensiert, andererseits aber durch die übrigen Elektronen des Sauerstoffatoms abgestoßen. Das Ganze hat natürlich seine Grenzen insofern, als der Sauerstoffatomkern seine Elektronen nicht völlig hergeben wird, andererseits das benachbarte C-Atom je nach seinen an ihm befindlichen Substituenten zur Aufnahme der Elektronen, zum Anteiligwerden mit den Sauerstoffelektronen, mehr oder weniger geneigt sein kann¹.

Wegen der ungleichen Kernladung des C- und O-Atoms wird das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe ebenfalls einen gewissen Zug auf die Elektronen der C=O-Doppelbindung ausüben und zu einem bestimmten Betrage ein Elektronenpaar der Doppelbindung näher an sich heranholen. Mit der Polarität der C=O-Doppelbindung werden wir uns bei der Besprechung dieses Bindungstypus noch weiter beschäftigen. In dem Molekül des γ -Pyrone wirken demnach zwei Effekte miteinander: erstens die „Aufrichtungstendenz“ der Carbonylgruppe und zweitens die Neigung des Ringsauerstoffs zum Übergang in den „Onium“-Zustand.

Insgesamt haben wir also in dem γ -Pyrone mit einer Elektronenverschiebung vom Ringsauerstoff über das nur sozusagen als Leiter dieser Verschiebungen dienende Doppelbindungssystem 2 (CR = CH) zum Sauerstoff der Carbonylgruppe zu rechnen. Diese Elektronenverschiebungen kann man folgendermaßen ausdrücken:



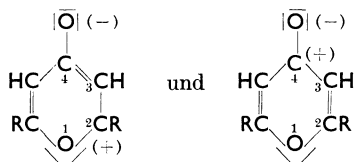
Bei sehr geringer Elektronenverschiebung in einer Richtung hätten wir also die Ketoform, bei starker Verschiebung im entgegengesetzten Sinne die Zwitterionform vor uns. Beide Grenzformeln sowie alle denkbaren



¹ ARNDT, F., E. SCHULZ u. P. NACHTWEY: B. 57, 1906 (1924).

Übergänge sind in der ROBINSONSchen Formel durch die Pfeile angedeutet und zusammengefaßt. Da bei komplizierten Molekülen die Pfeile oft die Übersichtlichkeit der Formelbilder sehr stören, bevorzugen wir die Schreibweise mit Grenzformeln und stellen die Tatsache, daß beide Formeln nur Grenzanordnungen für einen nicht formulierbaren Zwischenzustand sind, durch einen Doppelpfeil (\leftrightarrow) dar¹.

Neben den beiden erwähnten Grenzformeln können auch unter bestimmten Bedingungen andere von Bedeutung sein, bei denen nur die Doppelbindungselektronen der C=O-Gruppe die elektromere Verschiebung erleiden, z. B.



Die durch die unsymmetrische Ladungsverteilung der C=O-Gruppe eingeleitete elektromere Verschiebung entblößt die C-Atome 2 oder 4 von Elektronen, es tritt dort ein Mangel an Elektronen ein, angedeutet durch die Oktettlücke. Im Gegensatz zu der obigen extremen Zwitterionenformel findet aber keine Auffüllung dieser Elektronenlücken durch die einsamen Elektronenpaare des Ringsauerstoffs statt².

Wir sehen also, daß die elektronentheoretische Untersuchung der Struktur eines γ -Pyronmoleküls eine gewisse Elektronenverschiebung im Pyronmolekül erkennen läßt von einem solchen Ausmaß, daß weder die reine Keto- noch die reine Zwitterionenform charakteristisch ausgebildet wird. Die Elektronenverschiebung bleibt irgendwo *zwischen diesen Grenzanordnungen hängen*, sie „verschleiert“ das Bild der reinen Grenzformen. Das ist aber genau das, was in dem chemischen Verhalten dieser Verbindungen zum Ausdruck kommt. Wir haben also in dem Molekül des γ -Pyrons einen *Zwischenzustand* vor uns, den man sich auch anders durch Überlagerung aller möglichen Grenzanordnungen entstanden denken kann. *Diese Ausbildung eines Zwischenzustandes bezeichnet man nach einem Vorschlag von INGOLD als Mesomerie* (mesomeric state = between the parts^{3, 4}).

Wenn in dem Pyronmolekül wirklich dieses Ausgleichsbestreben (vgl. die THIELESche Partialvalenztheorie!) verschiedener Grenzformen

¹ EISTERT, B.: Ang. Ch. **49**, 33 (1936). Gleichzeitig und unabhängig hiervon C. R. BURY: Am. Soc. **57**, 2115 (1935).

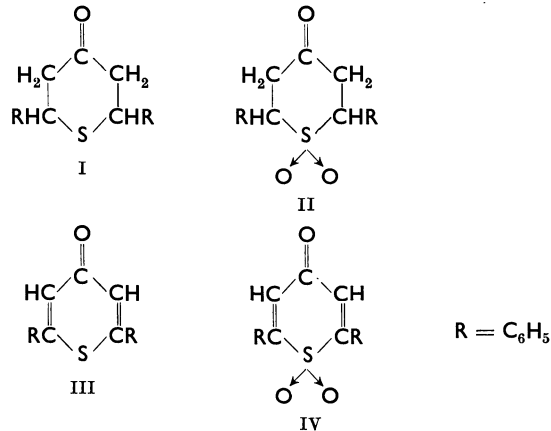
² „Pyrenium“-Formeln von DILTHEY, in der Sprache der Elektronentheorie dargestellt. J. pr., N. F. **138**, 46 (1933).

³ INGOLD, C. K., u. E. H. INGOLD: Soc. **1926**, 1310 — Nature (London) **133**, 946 (1934).

⁴ Vielfach bezeichnet man auch diesen Zustand zwischen allen formulierbaren Grenzanordnungen, die sich nur durch die Anordnung der Bindungen — elektromere Verschiebung — unterscheiden, als Resonanz. Da eine vollständige Analogie zwischen dem akustischen Resonanzbegriff einerseits, der physikalischen Deutung der Mesomerie andererseits, nicht besteht, und der Resonanzbegriff leicht zu falschen Ausdeutungen Anlaß geben kann, soll in folgendem nur von Mesomerie die Rede sein.

unter Ausbildung eines Zwischenzustandes vorhanden ist, muß dieser mesomere Zustand auch energieärmer als die durch Grenzanordnungen festgelegten Zustände sein.

Nach F. ARNDT¹ läßt sich aus dem Vergleich von Verbrennungswärmen gewisser Verbindungen zeigen, daß der mesomere Zustand zum mindesten energieärmer ist, als der durch die übliche Pyronformel (Ketoform) dargestellte. Dieser Vergleich wird in folgender Weise durchgeführt: Die Verbrennungswärmen der Verbindungen I—IV²



haben folgende Werte:

		Verbrennungswärme in Cal.	
I	2268		
II	2188		
III	2165		
IV	2188		
$\left. \begin{array}{l} \text{I} \\ \text{II} \\ \text{III} \\ \text{IV} \end{array} \right\} \Delta_1 = 70 \text{ Cal.}$		$\left. \begin{array}{l} \text{I} \\ \text{II} \\ \text{III} \\ \text{IV} \end{array} \right\} \Delta_2 = 103 \text{ Cal.}$	$\left. \begin{array}{l} \text{I} \\ \text{II} \\ \text{III} \\ \text{IV} \end{array} \right\} \Delta_3 = 80 \text{ Cal.}$
		$\Delta_2 - \Delta_1 = 33 = \Delta_3 - \Delta_4.$	

I und II unterscheiden sich von III und IV durch den Mehrgehalt von 4 H-Atomen. Bilden wir die Differenz der Verbrennungswärmen von II und IV, so erhalten wir den Wert von 70 Cal. Vergleichen wir diesen mit dem Unterschied der Verbrennungswärmen von Äthan und Äthylen (≈ 32 Cal)³, den wir wegen der Anwesenheit zweier Äthylen-gruppierungen in IV noch verdoppeln müssen, so ergibt sich eine recht gute Übereinstimmung dieser Differenzen der Verbrennungswärmen (70 statt 64 Cal). Dagegen ist die von I und III mit 103 Cal beträchtlich größer. Das Pyron ist demnach um $103 - 70 = 33$ Cal energieärmer als es bei Annahme einer Ketoformel sein müßte. Den gleichen Wert erhält man auch bei Betrachtung des Übergangs I \rightarrow II: $\Delta_3 = 80$ Cal, und II \rightarrow IV: $\Delta_4 = 47$ Cal, also $\Delta_3 - \Delta_4 = 33$ Cal.

¹ F. ARNDT, MARTIN u. PARTINGTON: Soc. **1935**, 604.

² LORENZ, L., u. STERNITZKE: Z. El.Ch. **40**, 501 (1934).

³ Hydrierungswärme des Äthylens vgl. den kritischen Überblick von F. D. ROSSINI: J. Res. nat. Bur. Standards **17**, 629—38 (1936). — Am besten erscheinen die Werte: $-32,58 \pm 0,06$ bzw. $-32,78 \pm 0,13$ Cal bei 25° .

In dieser Energiedifferenz von 33 Cal kommt der Energiegewinn zum Ausdruck, den der Übergang der reinen Ketogrenzform in die durch beide Grenzformeln eingrenzend beschriebene, als solche nicht formulierbare mesomere Anordnung einbringt. Dieser Energiegewinn wird als Elektromerisierungsenergie¹ oder, wie wir bei der quantenmechanischen Behandlung der Doppelbindung sehen werden, auch als Sonderanteil der Energie W_s bezeichnet².

Aus diesen energetischen Betrachtungen folgt, daß der wirkliche Zustand des Pyronmoleküls in der Tat energieärmer ist, als es die reine Ketoanordnung verlangt. Zum exakten Nachweis der Mesomerie im Pyronmolekül wäre eine gleichermaßen durchgeführte energetische Untersuchung aller möglichen Grenzformeln erforderlich, die noch nicht gegeben werden kann. Diese Berechnungen sind deswegen meist nicht vollständig durchführbar, weil das nötige Versuchsmaterial entweder ganz fehlt oder aber nicht sicher genug bekannt ist.

Da bei einer Doppelbindung insbesondere dann, wenn die beteiligten Atomkerne verschiedene Elektronenaffinität besitzen, wie in der C=O-Gruppe, oder wenn die C-Atome der Äthyldoppelbindung durch verschieden elektronenaffine Reste substituiert sind, immer eine elektromere Verschiebung stattfinden kann, muß man in *allen ungesättigten und aromatischen Systemen grundsätzlich mit dem Vorhandensein einer Mesomerie rechnen*³.

Kein Molekül mit einer doppelten Kohlenstoffatombindung ist daher eindeutig durch *eine einzige* Formel zu beschreiben. Erst durch die *Überlagerung aller denkbaren Grenzformeln* kann der Zustand dieses Moleküls eingrenzend beschrieben werden. Die formulierbaren Anordnungen stellen keine wirklichen Anordnungen des Moleküls dar, sie sind fiktiv und symbolisieren energiereichere Zustände als den tatsächlichen. Da man in den meisten Fällen keine eindeutige Schreibweise des mesomeren Zustandes oder allenfalls nur eine die Formel sehr unübersichtlich machende Darstellung geben kann, wird man die Mesomerie eingrenzend durch Angabe der wichtigsten Grenzformeln beschreiben.

Es sei nochmals betont: *Kein Zustand eines ungesättigten Moleküls (Grundzustand oder angeregte Zustände) läßt sich durch eine einzige Formel, sondern nur durch das Zusammenwirken aller Grenzformeln beschreiben.* Für registrierende Zwecke wird man sich stets der einfachsten Formel in engster Anlehnung an die Strukturtheorie bedienen.

e) Wellenmechanische Deutung der Doppelbindung.

In neuer Zeit ist es dank der Arbeiten von E. HÜCKEL⁴, L. PAULING⁵ u. a. gelungen, von seiten der theoretischen Physik eine exakte

¹ Im englischen Schrifttum ist der Ausdruck resonance energy gebräuchlich.

² HÜCKEL, E.: Z. El.Ch. **43**, 764 (1937).

³ Über die Wirkung der Mesomerie auf die freie Drehbarkeit vgl. die Messungen der Temperaturunabhängigkeit des Dipolmoments beim Benzil. KEN-ITI-HIGASI: Bull. chem. Soc. Japan **13**, 158 (1938).

⁴ HÜCKEL, E.: Zusammenfassende Darstellung. Z. El.Ch. **43**, 752 (1937).

⁵ PAULING, L.: vgl. das in Anmerkung 4 gegebene Schrifttum.

Begründung für den besonderen Bindungszustand ungesättigter und aromatischer Verbindungen zu geben. Wenngleich diese Theorie heute noch keineswegs vollständig alle in Betracht kommenden Verbindungen umfaßt und die damit zusammenhängenden Fragen beantworten kann, so sind doch diese Überlegungen auch für den organischen Chemiker wichtig geworden, weil sie das elektronentheoretische Bild bestätigen.

Es ist hier nicht der Ort, eine eingehende Schilderung der neuen gesamten theoretisch-physikalischen Vorstellungen zu geben. Vielmehr sei auf die eingehende zusammenfassende Darstellung von E. HÜCKEL¹ hingewiesen, an die sich die folgenden kurzen Ausführungen eng anschließen.

Die *wellenmechanische* Untersuchung einer C=C-Doppelbindung ergibt, daß man hier zwei Arten von Elektronen² unterscheiden muß: Elektronen erster Art, auch σ -Elektronen genannt, die den bindenden Elektronen in einer einfachen Atombindung entsprechen, und Elektronen zweiter Art, π -Elektronen³, die im Gegensatz zu den σ -Elektronen sich durch andere Symmetrieeigenschaften der Ladungsverteilung (bzw. der Eigenfunktion) auszeichnen. Während die σ -Elektronen eine Eigenfunktion und damit Ladungsverteilung besitzen, die um die Bindungsrichtung der Kerne rotationssymmetrisch ist (freie Drehbarkeit!), haben die π -Elektronen keine symmetrische Ladungsverteilung um die Bindungsrichtung. Da die Ladungsverteilung der Elektronen zweiter Art eine Verringerung des anziehenden Feldes des positiven Kerns durch dessen stärkere Abschirmung seitens der übrigen Elektronen bedingt, sind diese π -Elektronen weniger fest gebunden und, wie wir sehen werden, damit die Träger der besonderen chemischen und physikalischen Eigenschaften der Stoffe mit Doppelbindungen.

Eine isolierte Doppelbindung enthält also ein Paar σ -Elektronen mit entgegengesetztem Spin und ein Paar π -Elektronen, ebenfalls mit entgegengesetztem Spin, die man durch Punkte⁴ und Kreuze in einem Formelbild veranschaulichen kann: $\text{C} \begin{matrix} \times \\ \vdots \\ \times \end{matrix} \text{C}$. Beide Elektronenarten un-

¹ HÜCKEL, E.: Zit. S. 95.

² Genauer Elektronenzuständen.

³ Diese Bezeichnungen σ und π gehen auf die in der Spektroskopie übliche Spektraltermbezeichnung zurück. Die Bedeutung der Buchstaben s , p , d in der neueren Quantentheorie ist folgende: Die Bezeichnung leitet sich ab von den besonderen Eigenschaften der Glieder einer Spektralserie: s =sharp (scharfes Aussehen der Linien), p =principal (Hauptserie, die als einzige Serie in Emission und Absorption auftritt), d =diffuse (verwaschene Linien usw.). In der neueren Quantentheorie hat die Termart s die Impulsquantenzahl $l=0$, p : $l=1$, d : $l=2$ usw. In einem Atom kann für $l=0$ das Impulsmoment jede Richtung im Raum haben. Ist aber für ein 2atomiges Molekül oder ein aus mehreren Atomen bestehendes lineares Molekül $l=0$, so muß das Impulsmoment in der Richtung der die Kerne verbindenden Geraden liegen. Daher wählt man für ein 2atomiges Molekül die den lateinischen Buchstaben entsprechenden griechischen: s , p , d : σ , π , δ .

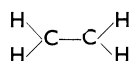
⁴ Von der Punktschreibweise, die unübersichtlich ist und sich nicht eingebürgert hat, ist im folgenden gänzlich abgesehen. Elektronenpaare werden immer durch Striche dargestellt, einzelne Elektronen durch geteilte Striche ---. Angabe der Spinrichtung von Einzelelektronen erfolgt durch einen Pfeilkopf am unterbrochenen Strich \rightarrow . Also bei 2 Elektronen $\rightarrow\rightarrow$ (Spins parallel), $\rightarrow\leftarrow$ (Spins antiparallel).

terscheiden sich, wie schon gesagt, durch ihre Symmetrieeigenschaften der Eigenfunktionen und damit der Ladungsverteilung.

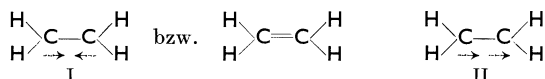
Man kann die Wirkung der π - und σ -Elektronen aufeinander weitgehend durch eine elektrostatische Wechselwirkung beschreiben. Es ist also zunächst die Aufgabe, eine mathematische Behandlung des Verhaltens der π -Elektronen einer C=C-Doppelbindung in dem elektrischen Felde der Kerne, der inneren Elektronen der K-Schalen und der σ -Elektronen durchzuführen. Hierfür stehen 2 Näherungsverfahren zur Verfügung.

Die Anwendung des ersten Näherungsverfahrens auf das Äthylen.

Das Verfahren, das insbesondere von PAULING¹ benutzt wird, ist eine verallgemeinerte Form der von HEITLER und LONDON für das Wasserstoffmolekül gegebenen mathematischen Behandlung. Man geht aus von der Formel



in welcher die beiden C-Atome zunächst nur durch eine einfache σ -Elektronenbindung verbunden sind und teilt dann jedem der beiden C-Atome ein π -Elektron zu. Den Gesamtzustand des Moleküls erhält man angenähert dadurch, daß man die Einzelzustände überlagert, die beiden getrennt gedachten Atomen zukommen. Bei dieser Art der Annäherung entstehen infolge der „Austauschbarkeit“ der Elektronen insgesamt zwei neue Zustände verschiedener Energie, die sich durch verschiedene Spinanordnung unterscheiden. Für die ebene Anordnung des Moleküls lassen sich diesen beiden Zuständen bestimmter Energie die folgenden Anordnungen zuerteilen:



I ist der bindende Zustand, bei dem das π -Elektronenpaar entgegengesetzte Spins besitzt, wogegen in II eine Lockerung der C-Atome (parallele Spins) statthat. Für den „Grundzustand“ des Moleküls (I) ist die Ladungsdichte der π -Elektronen *zwischen* den beiden C-Atomen größer als bei einfacher Überlagerung der Ladungsdichten der getrennten Atome, für den „angeregten“ Zustand (II) ist sie aber dementsprechend kleiner².

Der sinnfällige Unterschied der beiden Strukturen I und II besteht also in der verschiedenen Orientierung der Spins. Es sei hier nochmals bemerkt, daß die Anziehungs- und Abstoßungsenergie dieser beiden Zustände nicht durch die verschiedene magnetische Wechselwirkungs-

¹ PAULING: The nature of the Chemical Bond (1939). (Cornell Univ. Press.)

² Da diese Betrachtung nur für ebene Moleküle gilt, läßt sich erwarten, daß für II eine Anordnung stabil ist, in der die beiden CH₂-Gruppen um 90° gegeneinander gedreht sind. (Vgl. hierzu Kap. IV, S. 303.) Über Stereoisomerie und Mesomerie vgl. F. ARNDT u. B. EISTERT: B. **72**, 202 (1939); sowie Kap. V, S. 314.

energie der Spins hervorgerufen wird. Letztere ist größenordnungsmäßig wesentlich kleiner als die hier ausschlaggebende Energie der elektrodynamischen Wechselwirkung, mit der die verschiedene Spinanordnung nur durch das Pauli-Verbot verbunden ist.

Aus dem Unterschied von I und II in bezug auf die Spinanordnung folgt auch ein verschiedenes Verhalten im magnetischen Feld. I hätte weder ein Bahn- noch ein Spinmoment, es ist diamagnetisch, II dagegen wäre infolge der nichtkompensierten Spins paramagnetisch.

Die Anwendung des zweiten Näherungsverfahrens auf das Äthylen.

Das zweite Näherungsverfahren entspricht dem von F. BLOCH für Leitungselektronen in Metallen entwickelten Vorstellungen, die später von E. HÜCKEL¹ auf ungesättigte Verbindungen mit Erfolg angewendet wurden. Man geht im Gegensatz zum ersten Verfahren so vor, daß man die π -Elektronen nicht einzelnen Atomen, sondern dem gesamten ungesättigten System zuordnet. Die jedem π -Elektron zugehörige Eigenfunktion und damit räumliche Ladungsdichte verteilt sich durch das ganze Molekül über alle Atome, welche an mehrfachen Bindungen beteiligt sind. In der Sprache der BOHRschen Atomtheorie beschreibt also jedes π -Elektron eine Bahn um sämtliche „konjugierten“ Atome. Man spricht daher auch von Molekularbahnen (molecular orbitals) oder von molekularen Elektronenzuständen, molekularen Eigenfunktionen.

Die Rechnung ergibt unter der Voraussetzung einer ebenen Anordnung des Moleküls für das Äthylen zwei molekulare Elektronenzustände der π -Elektronen. Die den molekularen Elektronenzuständen zugehörigen molekularen Eigenfunktionen stellen die Verteilung der räumlichen Amplitude der betreffenden Schwingungen dar. Ein Schnitt, der senkrecht zu der die beiden C-Kerne enthaltenden Molekülebene geführt wird, veranschaulicht qualitativ, wie in Abb. 25 wiedergegeben, die herrschenden Verhältnisse.

Aus dieser Abbildung geht hervor, daß nur bei II ein bindender, bei I aber ein lockernder Zustand der π -Elektronen vorhanden ist. Bei dem bindenden Zustand ist die Elektronendichte (ψ^2) zwischen den C-Atomen zusammengedrängt, sie ist dort größer als bei einfacher Addition der Ladungsdichten weit voneinander entfernter Atome zu erwarten wäre. Dieser Energiegewinn wird als Kopplungsenergie (β) bezeichnet. Bei dem lockernden Zustand ist dementsprechend die Elektronendichte kleiner als sie durch einfache Subtraktion der Ladungsdichten entfernter Atome sein würde.

Es interessieren nun vor allem die möglichen Gesamtzustände des Moleküls. Man erhält sie genau wie bei einem Atom durch verschiedene Besetzung der möglichen molekularen Elektronenzustände unter Berücksichtigung des PAULI-Prinzips.

So ergibt sich der Grundzustand des Moleküls durch Besetzung des bindenden Zustandes mit 2 Elektronen entgegengesetzten Spins. Durch

¹ HÜCKEL, E.: Z. El.Ch. 43, 771.

andere Besetzung der Elektronenzustände — entweder ein Elektron im bindenden, das andere im lockernden, oder beide im lockernden —

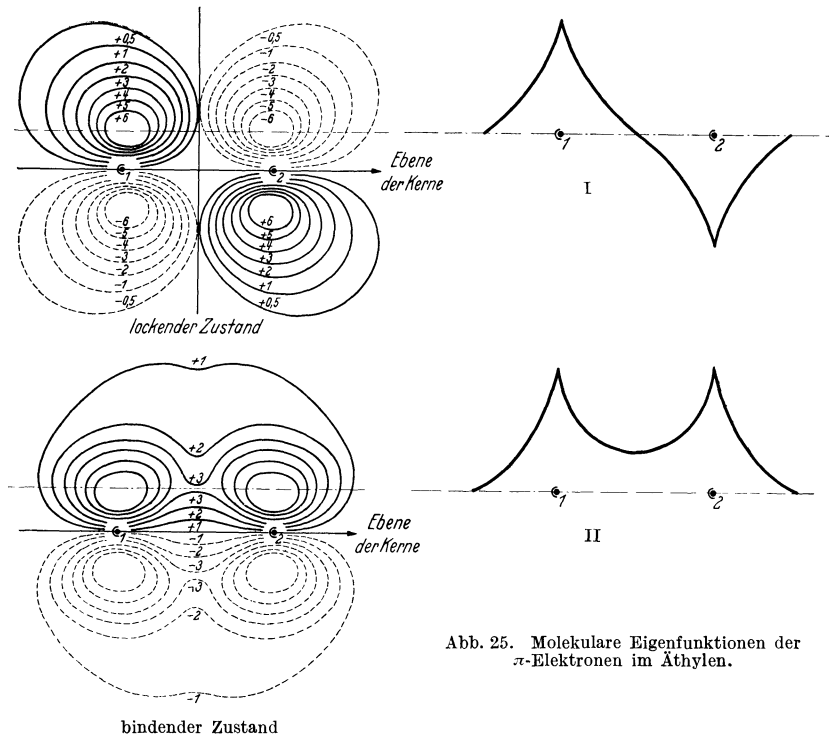


Abb. 25. Molekulare Eigenfunktionen der π -Elektronen im Äthylen.

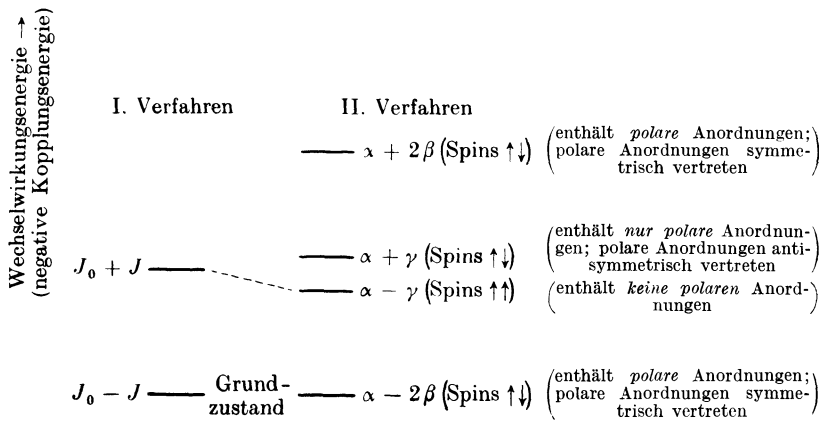


Abb. 26. Schematische Darstellung der Wechselwirkungsenergien der Elektronen zweiter Art für ebene Anordnung des Äthylens nach den beiden Näherungsverfahren für den Grundzustand und die angeregten Zustände.

Erstes Näherungsverfahren: J_0 = Coulomb-Integral, J = Austausch-Integral.

Zweites Näherungsverfahren: α = Coulomb-Integral, β = charakteristische Kopplungsenergie, γ = Austausch-Integral.

Aus E. HÜCKEL: Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen. Z. El.Ch. 43, 772 (1937) u. Privatmitteilung.

berechnen sich unter Berücksichtigung des „Austauscheffektes“ drei verschiedene angeregte Zustände.

Insgesamt erhält man also für das Äthylen nach dem zweiten Näherungsverfahren einen Grundzustand mit antiparallelen Spins und drei weitere angeregte Zustände, von denen zwei wieder antiparallele Spins besitzen, während der dritte angeregte Zustand parallele Spins der beiden Elektronen liefert (Abb. 26, S. 99).

Wie hier nicht weiter ausgeführt werden kann, treten im Gegensatz zum ersten Verfahren auch Anordnungen auf, in denen das π -Elektronenpaar mehr dem einen als dem andern Partner gehört, Anordnungen, die von SLATER als „polare“ Strukturen bezeichnet worden sind. Diese angeregten polaren Strukturen sind für das physikalische und chemische Verhalten der Verbindungen sehr bedeutsam. Sie spielen insbesondere dann eine Rolle, wenn die C-Atome des Äthylens unsymmetrisch substituiert sind oder gar das eine C-Atom wie in der Carbonyldoppelbindung durch ein O-Atom ersetzt ist. Wir kommen später hierauf näher zurück.

Die quantenmechanische Berechnung des Äthylens liefert also nach dem zweiten Näherungsverfahren vier verschiedene mögliche Zustände. Es folgt so aus atomphysikalischen Betrachtungen dasselbe, was wir schon bei der Besprechung der γ -Pyrone kennengelernt haben: Ein Molekül mit einer C=C-Doppelbindung ist nicht eindeutig durch eine einzige Formel beschreibbar. Für das reaktive Verhalten dieser Stoffe sind vielmehr grundsätzlich alle denkbaren Grenzformeln in Betracht zu ziehen, von denen aber jede für sich genommen fiktiven Charakter trägt.

Während in der quantentheoretischen Betrachtungsweise auch angeregte Zustände mit parallelen Elektronenspins (paramagnetische Zustände) eine Rolle spielen¹, ist bei der chemischen Ableitung das Schwergewicht auf die durch elektromere Verschiebung erfolgte Ausbildung polarer Anordnungen gelegt. Für den reagierenden Zustand in Lösungen spielen nach chemischer Auffassung gerade diese polaren Anordnungen eine wichtige Rolle².

Infolge der in den ungesättigten Systemen vorhandenen Verschieblichkeit der π -Elektronen kann z. B. bei Annäherung eines polaren Fremdmoleküls die Elektronenanordnung in Richtung auf den einen oder anderen Grenzzustand hin verschoben werden (Polarisierbarkeit des Moleküls). Daher ist das Dipolmoment solcher Verbindungen vom Lösungsmittel abhängig. Kommt statt des Lösungsmittelmoleküls ein anderes polares Molekül in die Nähe des betrachteten, so wird die Verschiebung in Richtung auf eine Grenzformel unter Umständen zum Reaktionsakt führen. Man kann daher Umsetzungen an Doppelbindungen als Reaktionen der elektromeren Grenzformeln der Mesomerie in ähnlicher Weise veranschaulichen, wie sich Reaktionen an einfachen Bindungen mittels Kryptoionenbildung darstellen lassen. Die Grenz-

¹ Über das Ausmaß der Beteiligung solcher Formeln an der Mesomerie ist damit nichts gesagt. Sie sind wohl eher als „formal möglich“ anzusprechen. Vgl. Kap. IV, S. 304.

² Vgl. Kap. II, S. 109.

formeln sind als Reaktionsformeln aufzufassen. Man wird sich demnach ihrer dann bedienen, wenn Reaktionsabläufe oder bestimmte physikalische Eigenschaften einer näheren Betrachtung unterzogen werden sollen. Für andere Zwecke ist dagegen immer das „Prinzip der einfachsten Schreibweise“ im Sinne der alten Strukturlehre am vorteilhaftesten¹.

Wie schon mehrfach erwähnt wurde, ist schließlich die ebene Lagerung der Atome im Molekül eine notwendige Voraussetzung für das Vorhandensein einer Mesomerie. Die Zusammenhänge zwischen Stereochemie und Mesomerie werden später (Kap. V, S. 314) erörtert.

2. Raumlage der Liganden einer Doppelbindung.

Bevor wir unsere Erkenntnisse vom Zustand einer ungesättigten Verbindung auf die Reaktionsmöglichkeiten dieser Stoffklasse übertragen, wollen wir zunächst die räumlichen Verhältnisse des molekularen Aufbaus von Äthylenen kurz betrachten.

Welche Molekülkonfiguration besitzen die Äthylenverbindungen? Die von VAN'T HOFF mittels der Tetraederhypothese gegebene Deutung sieht in der doppelten Kohlenstoffatombindung eine Kantenbindung der beiden Tetraeder vor.

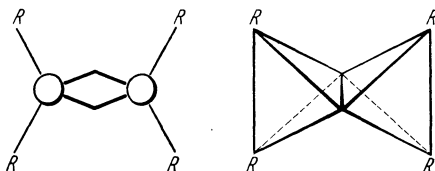
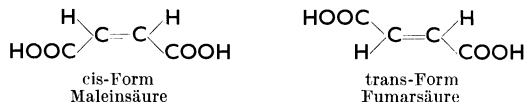


Abb. 27. Modell der Doppelbindung nach VAN'T HOFF.

Hierdurch wird das Molekül gegen Verdrehungen um die die Kerne verbindende C—C-Achse stabilisiert, die Atome oder Atomgruppen R liegen mit den Kernen in einer Ebene, die senkrecht zur Ebene der Doppelbindung steht. Aus dem Fehlen der freien Drehbarkeit ergibt sich sofort, daß bei unsymmetrisch substituierten Äthylenen zwei voneinander verschiedene räumliche Anordnungen existenzfähig sein müssen². Diese nicht optisch aktiven Moleküle stehen im Verhältnis einer cis-trans-Isomerie zueinander, z. B.



a) Die Raumvorstellung von VAN'T HOFF (cis-trans-Isomerie).

Die von VAN'T HOFF vorausgesagte Existenz cis-trans-isomerer Verbindungen ist zuerst an dem genannten Beispiel Fumar-Maleinsäure von WISLICENUS³ im Jahre 1887 verwirklicht worden. Später fand man eine große Zahl dieser geometrischen Isomeren. Das VAN'T HOFFsche Modell läßt daher die Zahl der möglichen isomeren Verbindungen

¹ Allerdings darf man keinen „fünfwertigen“ Stickstoff formulieren.

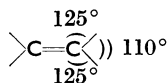
² Über die interessante Isomerie der drei Formen der cis-Zimtsäure (F. 42°, 58°, 68°) siehe z. B. F. EISENLOHR u. A. METZNER: Ph. Ch. A **178**, 339 (1937).

³ WISLICENUS: Über die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen. Leipzig 1887.

sicher voraussehen. Dagegen besitzen die im Modell auftretenden „geknickten Valenzen“, die Kantenbindung der Tetraeder, keine reale physikalische Bedeutung.

Für die Existenz dieser Isomeren, für ihre Stabilität gegen Verdrehung, ist vielmehr die Ladungsverteilung der π -Elektronen, der Elektronen zweiter Art, und ihre elektrostatische Wechselwirkung mit den σ -Elektronen verantwortlich. Die π -Elektronen haben ihre kleinste Energie, wenn die mit den C-Atomen der Doppelbindung verknüpften Atome alle in einer Ebene liegen. Aus diesen Gründen stabilisieren die π -Elektronen die ebene Anordnung des Moleküls und geben Anlaß zum Auftreten cis-trans-isomerer Formen. Demnach ist eine cis-trans-Isomerie nur dann möglich, wenn in der Mesomerie eines Äthylens die übliche Doppelbindungsformel überwiegt. Ist das nicht der Fall, wie z. B. beim Indigo, in dem polare Formeln überwiegen, dann besteht freie Drehbarkeit und eine cis-trans-Isomerie ist nicht vorhanden¹.

Auch in anderer Hinsicht entspricht das räumliche Modell VAN'T HOFFS nicht den wirklichen Verhältnissen. Denn der Abstand der beiden C-Atome der Doppelbindung ist keineswegs so klein, wie er sich aus den Tetraedermodellen ergibt. Die röntgenographischen und anderen physikalischen Untersuchungsmethoden liefern für das Äthylen einen Abstand der C=C-Atome von $\approx 1,33 \text{ \AA}$, also nur etwas kleiner als der Abstand der C—C-Einfachbindung mit $\approx 1,54 \text{ \AA}$ ². Daß dieser C=C-Abstand kleiner sein muß als der einfach gebundener Kohlenstoffatome, folgt aus der im ersteren Falle größeren Ladungsdichte der Elektronen zwischen den C-Atomen³. Für den Winkel an einem C-Atom der Doppelbindung liefern uns röntgenographische Untersuchungen den Wert von etwa 125° ⁴. Beim Äthylen selbst ist dieser Winkel etwas kleiner, ungefähr 120° ⁵.



b) Strukturbestimmung von cis-trans-Isomeren.

Die röntgenographische Methode läßt auch die Möglichkeit einer Strukturbestimmung der beiden cis-trans-isomeren Formen zu; denn in der cis-Verbindung müssen die Abstände der benachbarten Atome oder Atomgruppen kleiner sein als die der transständigen. So ergibt

¹ Vgl. F. ARNDT u. B. EISTERT: B. **72**, 202 (1939).

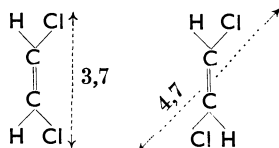
² PAULING, L., u. L. O. BROCKWAY: Am. Soc. **59**, 1223 (1937), Untersuchungen mittels der Elektronenbeugung. — Verbrennungswärme siehe F. D. ROSSINI u. J. V. KNOWLTON: C. **1938 I**, 294.

³ Berechnung der Kraftkonstanten aus den Grundschnwingungsfrequenzen für Äthylen, Allen, Keten usw. Siehe für Äthylen: LINNETT, J. W., u. H. W. THOMPSON: Soc. **1937**, 1384. — Änderungen der Atomabstände durch Mesomerie beim Stilben, vgl. J. M. ROBERTSON u. J. WOODWARD: C. **1938 I**, 861.

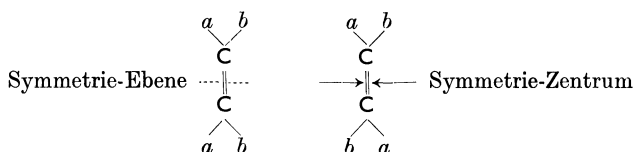
⁴ Vgl. hierzu A. H. STUART: Molekülstruktur, S. 78. Berlin: Verlag Julius Springer 1934 u. FREUDENBERG, K.: Stereochemie. Leipzig u. Wien: Verlag F. Deuticke 1933.

⁵ THOMPSON, H. W.: Trans. Faraday Soc. **35**, 697 (1939).

die Röntgenstrukturbestimmung der beiden Dichloräthylene für die eine Verbindung den Abstand der Cl-Atome zu 3,7 Å, für die andere zu 4,7 Å. Man wird daher die erste Form als cis, die zweite als trans ansprechen¹.



Weiterhin steht in der Untersuchung des Dipolmomentes geometrisch isomerer Formen eine ausgezeichnete Methode zur Strukturermittlung cis-trans-Isomerer zur Verfügung. Da Verbindungen des cis-Typus eine Symmetrieebene, solche des trans-Typus aber ein Symmetriezentrum haben, müssen sich bei Gleichheit der charakteristischen Atome oder Atomgruppen die Gruppenmomente in einer trans-Form kompensieren. Die trans-Form hat dann das Moment $\mu = 0$, während die cis-Form ein endliches Moment besitzt.

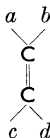


Hierfür einige Beispiele:

cis-Dichloräthylen;		$\mu \cdot 10^{18}$ gef. 1,8
trans- „		0
cis-Dibromäthylen:		1,35
trans- „		0

Aus der Tatsache, daß die betrachteten trans-Verbindungen das Moment Null haben, folgt im übrigen auch die ebene Anordnung *aller* Substituenten².

Bei Verbindungen mit vier voneinander verschiedenen Substituenten

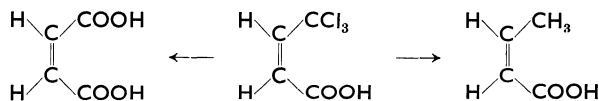


¹ DEBYE, P.: Physik. Z. **31**, 142 (1930). — EHRHARDT, F.: Physik. Z. **33**, 605 (1932). Untersuchung mittels Elektroneninterferenzen. — WIERL: Physik. Z. **31**, 360 (1930). — Ferner R. W. DORNTE: J. chem. Physics **1**, 566 (1933).

² Vgl. A. H. STUART, S. 157 ff.: Zit. S. 102.

verliert der Begriff cis-trans-Isomerie seinen Sinn. Aber auch hier wird sich eine eindeutige Aussage über die räumliche Anordnung der Gruppen (b, d benachbart oder trans-ständig) am besten mittels der genannten physikalischen Methoden durchführen lassen, wenngleich die Auswertung der Dipolmessungen mit Vorsicht zu geschehen hat. Mitunter ist eine Zuordnung mittels der UV-Absorptionsspektren möglich. Der Habitus der Absorptionskurven ist bei cis- und trans-Formen gleich, die cis-Form zeigt schwächere und meist — nicht immer — zum UV verschobene Absorptionsbanden¹.

Selbstverständlich hat man sich bemüht, mittels chemischer Methoden eine eindeutige Strukturbestimmung vorzunehmen. Jedoch liegen hier die Verhältnisse nicht ganz so einfach. Man könnte z. B. daran denken, durch einfache Addition von Halogenen eine sterische Zuordnung durchzuführen. Die entstehenden Verbindungen müssen, worauf wir weiter unten zurückkommen werden, verschieden sein, je nachdem man von einer cis- oder trans-Form ausgeht. Dabei hat man aber die Erfahrung machen müssen, daß diese einfache Zuordnungsmethode *sehr* unsicher ist. Die Verhältnisse erinnern an die bei Substitutionsreaktionen am asymmetrischen C-Atom betrachteten Umkehrungserscheinungen. Aus diesen Gründen darf man zur sicheren Konfigurationsermittlung *keine* Reaktionen anwenden, die das sterische Zentrum, hier die Doppelbindung, in Mitleidenschaft ziehen. K. v. AUWERS² hat auf Grund dieser Erkenntnisse eine chemische Zuordnung in der folgenden einwandfreien Weise durchgeführt:



Auch die verschiedene Neigung zur Ringbildung zweier ringschlußfähiger Gruppen kann zur Konfigurationsbestimmung benutzt werden, sofern das sterische Zentrum unberührt bleibt. Da Maleinsäure leicht ein inneres Anhydrid gibt, Fumarsäure aber nicht, konnte WISLICENUS³ mittels dieses Prinzips der „innermolekularen Reaktion räumlich benachbarter Gruppen“ die Konfigurationsermittlung durchführen. Aus den schon genannten Gründen ist aber jede chemische Konfigurationsbestimmung geometrisch-isomerer Formen mit besonderer Vorsicht auszuwerten.

c) Stabilität von cis-trans-Isomeren.

Für die Stabilität cis-trans-isomerer Formen wird, abgesehen von der besonderen Ladungsverteilung der π -Elektronen, auch in gewissem Betrage die Wechselwirkungsenergie der Substituenten beitragen. So liegen z. B. bei dem Dichloräthylen nach Untersuchungen von EBERT und BÜLL⁴ die Verhältnisse so, daß bei 300° die cis-Form zu 63%, die trans-

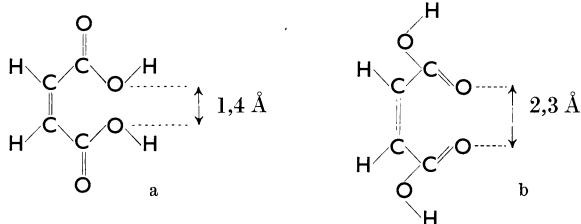
¹ Vgl. hierzu EUGEN MÜLLER: A. **493**, 166 (1932). — MÜLLER, EUGEN, u. E. HORY: Ph. Ch. A **162**, 281 (1932). Dort weitere Schrifttumsangaben. — Siehe ferner L. PAULING: Proc. nat. Acad. Sci. USA. **25** (Nov. 1939).

² AUWERS, K. v.: B. **56**, 715 (1923). ³ WISLICENUS: Zit. S. 101.

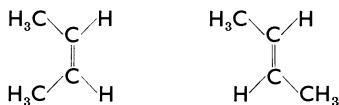
⁴ EBERT u. BÜLL: Ph. Ch. A **152**, 451 (1931).

Form zu 37% im Gleichgewichtsgemisch vorhanden sind. Durch Abschätzung des innermolekularen Potentials unter Berücksichtigung des vorhandenen Induktionseffektes, der eine Folge der starken Polarisierbarkeit der C=C-Doppelbindung ist, gelingt es STUART¹, den Nachweis zu erbringen, daß hier die cis-Form die energieärmere und daher stabilere Form ist. Man kann daher nicht ohne weiteres sagen, daß die trans-Form stets die energieärmere ist, ohne die energetischen Verhältnisse in Betracht zu ziehen.

Bei komplizierter zusammengesetzten Verbindungen treten noch andere Tatsachen auf, die einen Einfluß auf die energetischen Verhältnisse im Molekül ausüben können². So sind bei der Fumar- und Maleinsäure infolge der freien Drehbarkeit der H-Atome in der OH-Gruppe um die C—O-Richtung sowie der COOH-Gruppe um die C—C-Bindung alle möglichen Formen denkbar. Die Maleinsäure könnte z. B. in den folgenden beiden ebenen Formen existieren:



Die Form a ist wegen des zu kleinen O—O-Abstandes von 1,4 Å wohl unmöglich; aber auch in der Form b werden sich die der C=O-Gruppe zukommenden Momente noch merklich abstoßen, so daß die stabilste Lage eine solche mit einer aus der Zeichenebene herausgedrehten COOH-Gruppe sein wird³. Dazu tritt noch die Möglichkeit, H-Brücken zwischen den beiden O-Atomen auszubilden (vgl. Kap. II, S. 145), so daß schon in diesen für den Organiker sehr einfachen Fällen die Bestimmung der wahren Raumanordnung und ihre Verknüpfung mit dem Energieinhalt recht unsicher wird. Noch größere Schwierigkeiten treten beim Übergang in den gelösten Zustand auf, der den Chemiker hauptsächlich interessiert. In der Fumarsäure dürfte im Gegensatz zur Maleinsäure eine unbehinderte Drehbarkeit der COOH-Gruppen wegen ihrer größeren gegenseitigen Entfernung vorhanden sein. Liegen keine besonderen Verhältnisse vor, so ist die Stabilität der beiden räumlichen Anordnungen recht beträchtlich. So sind z. B. die beiden Dimethyläthylene

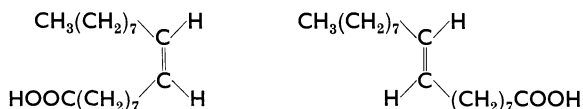


¹ STUART: Physik. Z. **32**, 793 (1931).

² Vgl. z. B. die Untersuchungen des Glyoxals und Dimethylglyoxals mittels der Elektronenbeugung: LU VALLE, J. E., u. V. SCHOMAKER: Am. Soc. **61**, 3520 (1939).

³ STUART, H. A.: Molekülstruktur, S. 97.

ebenso wie die beiden ungesättigten Fettsäuren Ölsäure-Elaidinsäure



gegenüber thermischen Einflüssen sehr stabil¹. Das Bild ändert sich allerdings dann, wenn in Nachbarschaft zur Doppelbindung elektromeriefähige Gruppen sich befinden, die irgendwie in das Doppelbindungssystem eingreifen können².

Die energetischen Verhältnisse bei einer Reihe cis-trans-isomerer Säuren geben ihre Verbrennungswärmen wieder. So zeigt die Bestimmung der Verbrennungswärmen des Isomerenpaares Fumar-Maleinsäure (3,20 Cal, 3,27 Cal)³, daß die trans-Form die energieärmere Verbindung ist. Das gleiche folgt aus den Verbrennungswärmen einiger anderer geometrisch-isomerer Säuren dieser Reihe. Daher sind diese energieärmeren, zentrosymmetrischen Verbindungen im allgemeinen bevorzugt gegenüber den energiereicheren cis-Verbindungen, und man wird unter gewissen Bedingungen den Übergang der energiereicheren in die energieärmere Form bewirken können. Dabei ist die Leichtigkeit der Überführung der einen in die andere Form von der Höhe der Energieberge abhängig, die, zwischen cis- und trans-Formen liegend, deren gegenseitige Stabilität kennzeichnen.

Die cis- und trans-Formen auszeichnende Stabilität der C=C-Doppelbindung wird aber völlig geändert unter dem Einfluß katalytisch wirkender Substanzen. Bezeichnenderweise dienen als Katalysatoren meist Stoffe, die chemisch sehr leicht die Doppelbindung angreifen. Es liegt daher nahe, Beziehungen zwischen der katalytisch zu bewirkenden Umlagerung der Isomeren und den normalen chemischen Reaktionen der Doppelbindung anzunehmen. Betrachten wir daher zuerst die Frage, welche Reaktionen und Reaktionswege für Stoffe mit einer Äthylendoppelbindung charakteristisch sind.

3. Reaktionen einer Doppelbindung.

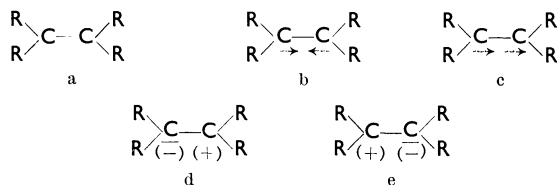
Die Übertragung der Mesomerie-Vorstellung auf das Äthylensystem läßt erwarten, daß für die Reaktionen der C=C-Doppelbindung die Grenzanordnungen eine wichtige Rolle spielen werden. Wir sahen, daß an jedem Zustand dieser Moleküle eine Reihe von Grenzformeln beteiligt sind, deren Überlagerung den wirklichen Zustand erst wiedergibt. In dem Grundzustand haben auch die π -Elektronen der Doppelbindung antiparallelen Spin. Allerdings braucht die Kopplung der π -Elektronen

¹ Thermochem. Untersuchungen der n-Alkylester der mono-äthylenischen Monocarbonsäuren der C₁₈-Reihe vgl. L. J. R. KEFFLER: J. physic. Chem. **41**, 715 (1937). Umlagerungswärme für Oleinsäuremethylester → Elaidinsäuremethylester: +1,6 ± 0,1 Cal/Mol.

² Vgl. hierzu die Raumanordnung des Indigos: Zit. S. 102.

³ REYER, G.: Dissertation Braunschweig 1923. — ROTH, W. A.: Zit. nach LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH. 5. Auflage.

nicht fest zu sein. Wir werden daher für das reaktive Verhalten der Äthylene mit folgenden Grenzformeln zu rechnen haben¹:



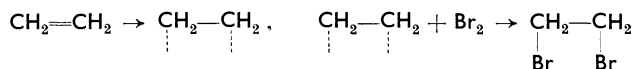
- a Grenzformel des Grundzustandes.
 b—e „ „ des angeregten Zustandes.
 b „ „ mit „gelockterter“ Bindung.
 c „ „ mit zwei freien Elektronen.
 d, e „ „ mit polarer Ladungsverteilung (zwitterionische Formeln).

Für die Verbindungen mit einer isolierten Äthyldoppelbindung sind vor allem zwei Reaktionsweisen charakteristisch:

- a) die Addition und
 b) die Polymerisation.

a) Addition.

Den Reaktionsablauf einer Addition dachte man sich in der Sprache der klassischen Valenzlehre meist so, daß die zweite Bindung der Äthylene sich spaltet und die Reaktionsteilnehmer atomar aufnimmt, ein Vorgang, der durch „Partialvalenzen“ oder Restaffinitäten eingeleitet werden soll, z. B.

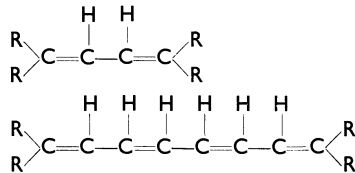


Nach unseren Vorstellungen von dem Zustand einer C=C-Doppelbindung würde das besagen, daß die reagierende Form der Äthylene diejenige mit entkoppelten Spins der π -Elektronen ist, $\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_2 - \overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_2$, also eine wahre „biradikalische“ Form den Reaktionsträger darstellt. Dafür hat man als Stütze das Vorhandensein eines paramagnetischen Inkrements der Doppelbindung herangezogen. Sind nämlich im Äthylen entkoppelte Grenzanordnungen mit parallelen Spins vorhanden, so muß, worauf schon früher hingewiesen wurde, das Molekül paramagnetisch sein. Die Verhältnisse liegen aber in Wirklichkeit ganz anders. Aus der Kleinheit des paramagnetischen Inkrements, das sich aus der Differenz des jedem Stoff zukommenden Diamagnetismus und dem vorhandenen Paramagnetismus ergibt, folgt, daß in einer Doppelbindung höchstens einige $\frac{1}{10}\%$ einer Biradikalform vorhanden sein können. Dieser Paramagnetismus hat aber, wie aus Untersuchungen von EUGEN MÜLLER² und I. DAMMERAU an Polyenkohlenwasserstoffen hervorgeht, nicht den Charakter eines von echten Radikalen herührenden Paramagnetismus. In letzterem Fall muß nämlich der Para-

¹ Eine solche Gruppe von mesomeren Grenzanordnungen wird von SIGDWICK als „resonance hybride“ bezeichnet.

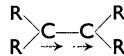
² MÜLLER, EUGEN: B. **70**, 2561 (1937).

magnetismus temperaturabhängig sein und dem Gesetz von CURIE bzw. CURIE-WEISS [$\chi_p \cdot T = C$ oder $\chi_p \cdot (T - \Delta) = C$] gehorchen¹. Das Inkrement der Doppelbindung ist aber im Gegensatz hierzu temperaturunabhängig. Eine Deutung des zusätzlichen, temperaturunabhängigen Paramagnetismus hat VAN VLECK gegeben. Es handelt sich um eine magnetische Polarisierung, deren Größe von den Energieunterschieden zwischen dem Grundzustand und den angeregten Zuständen des Moleküls abhängt. Je kleiner die Energie ist, die zu angeregten Zuständen führt, desto größer wird der zusätzliche, temperaturunabhängige Paramagnetismus. In Stoffen mit Doppelbindungen sind daher leicht Übergänge von dem diamagnetischen Grundzustand in angeregte, aber *nicht radikalische* Zustände vorhanden. Weiterhin zeigen die Messungen, daß bei Häufung von Doppelbindungen in konjugierter Folge



das paramagnetische Inkrement vom Dien an konstant bleibt, während die Reaktionsfähigkeit solcher Systeme zunimmt. Im magnetischen Verhalten macht sich die Einführung weiterer Doppelbindungen über das Dien hinaus nicht bemerkbar.

Nach diesen Untersuchungen kann das paramagnetische Inkrement der Doppelbindung nicht von dem Vorhandensein einer Biradikalstruktur



herrühren und auch wohl nicht in einem unmittelbaren Zusammenhang mit der Reaktionsfähigkeit dieser Stoffe stehen.

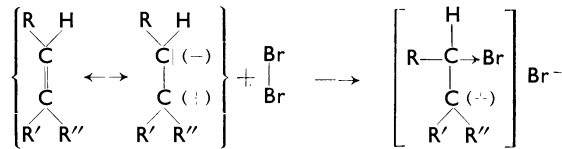
Für die Erklärung des Reaktionsablaufes bei Additionen und Polymerisationen an Doppelbindungen ist daher die Annahme einer Diradikalform mit entkoppelten Spins zum mindesten sehr unwahrscheinlich und bis jetzt niemals experimentell nachgewiesen worden.

Die Mesomerie der Äthylendoppelbindung bietet aber eine andere und wie uns scheint, sichere Erklärungsmöglichkeit der betrachteten Reaktionsabläufe². Die Addition kann durchaus „atomar“ verlaufen; dies ist besonders im Licht und in der Wärme der Fall. Die in Betracht kommende Grenzordnung ist diejenige mit antiparallelen Spins, also $\times \text{C} = \text{C} \times$. Neben dieser ausschließlich *atomaren* Auffassung ist aber noch eine andere möglich: Wie bei den Reaktionen an einfachen C-Atombindungen dürfte auch hier die primäre Wirkung eines polarisierbaren Reaktionspartners auf das Äthylenmolekül in einer *Polarisierung* des letzteren bestehen, die sich auf die π -Elektronen der Doppelbindung erstreckt. Dabei wird auch das Fremdmolekül selbst polarisiert und

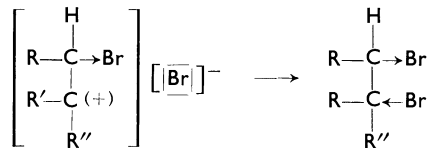
¹ Vgl. Kap. IV, S. 265.

² Vgl. hierzu auch B. EISTERT: Buch, S. 84ff.

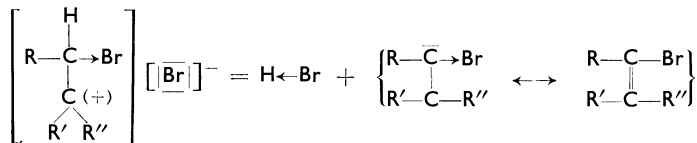
kann im Grenzfall als in Ionen zerfallend betrachtet werden (Kryptoionenbildung). Je größer die Polarität der Reaktionspartner ist, und je leichter in beiden Molekülen eine Verschiebung der Ladungsverteilung (Polarisierbarkeit) eintreten kann, desto mehr wird der Reaktionsweg nach dem erläuterten Schema verlaufen, dessen Formulierung sich im Falle einer *Bromierung* schematisch so darstellen läßt¹:



Die aus der polaren Grenzformel heraus erfolgende Addition eines Brommoleküls bildet zunächst ein Carbeniumsalz. (Einlagerung des $(\text{Br})^+$ -Kations an das einsame Elektronenpaar des C-Atoms.) Das an dem zweiten C-Atom befindliche Elektronensextett hat das Bestreben sich aufzufüllen. Hier greift das Bromanion (Br^-) mit einem seiner einsamen Elektronenpaare ein und es entsteht *unter Addition* das normale Dibromid.



Für die Einwirkung des Brom-Anions besteht noch eine andere Möglichkeit. Es kann das am oberen C-Atom befindliche Proton einfangen und mit ihm HBr bilden. Das am C-Atom zurückbleibende, einsame Elektronenpaar muß sich als überschüssige negative Ladung mit der am unteren C-Atom befindlichen positiven Ladung ausgleichen unter Rückbildung der Doppelbindung. Es entsteht ein *Bromsubstitutionsprodukt*²:



Man sieht, daß Addition und Substitution in diesen Fällen eng zusammenhängen. Eine andere Frage ist es, welcher der grundsätzlich möglichen Reaktionswege beschränkt wird, d. h. ob die Reaktion überwiegend nach dem atomaren oder dem ionischen Wege abläuft. Das ist aber nicht als reine Alternative aufzufassen. In Wirklichkeit dürften stets beide Wege nebeneinander beschränkt werden. Es fragt sich nur, welcher die wahren Verhältnisse in besserer Annäherung

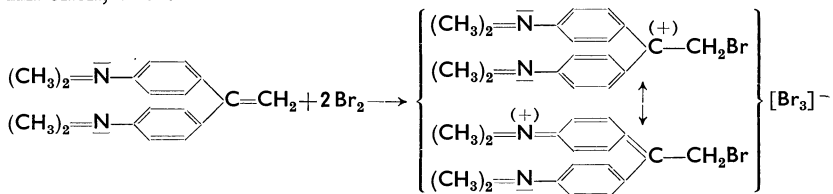
¹ Über die Annahme von solvatisierten Carbeniumionen vgl. Kap. I, S. 64. — Ogg jr., R. A.: Am. Soc. **61**, 1946 (1939).

² Dieser Vorgang ist natürlich nur dann möglich, wenn an den C-Atomen der Doppelbindung noch mindestens 1 H-Atom vorhanden ist.

wiedergibt¹. Dies wird bei Reaktionen in Lösung wohl in sehr vielen Fällen der *ionische* Reaktionsmechanismus sein. Nach diesem erklärt sich die Beziehung zwischen Addition und Substitution wie folgt: Welche Reaktionsmöglichkeit eintritt, hängt von der Aufnahmefähigkeit der am unteren C-Atom befindlichen Oktettlücke für das Brom-Anion und von der Protonbeweglichkeit des am oberen C-Atom befindlichen H-Atoms ab. Beides wird in weitestgehendem Maße von der Art der Substituenten R beeinflusst. Wirkt der Substituent stark „acidifizierend“² vermittels seines A- und F-Effektes, so überwiegt der Substitutionsvorgang.

Ist andererseits die acidifizierende Wirkung wenig ausgeprägt, dafür aber das Bestreben zur Auffüllung des Elektronensextetts am anderen C-Atom durch Hereinnahme eines Substituenten mit einem einsamen Elektronenpaar in besonderem Maße vorhanden, so wird das normale Additionsprodukt ausgebildet².

Besitzt der Substituent selbst einsame Elektronenpaare, die er zur Auffüllung der intermediär entstehenden Oktettlücke verwenden kann, dann ist sogar die Möglichkeit zur *Stabilisierung der salzartigen Zwischenform* gegeben. Dies folgt aus den Versuchen von PFEIFFER³ und WIZINGER, denen bei der Bromierung einiger asymmetrischer Äthylene die Auffindung farbiger, leicht veränderlicher Zwischenprodukte gelang. Die Stabilisierung des großen organischen Kations vermitteln komplexe Anionen, z. B.



Der Substituenteneinfluß kann schließlich die Aufnahmefähigkeit z. B. von Halogen sehr erschweren oder schließlich ganz verhindern. Das *Tetraphenyläthyl*en addiert Cl_2 nur recht schwer, ein Brommolekül wird aber überhaupt nicht mehr an der Doppelbindung aufgenommen. Bezeichnenderweise reagieren aber solche Doppelbindungen sehr leicht mit Alkalimetallen unter Bildung von Verbindungen $\text{Na} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{Na}$. Hier er-

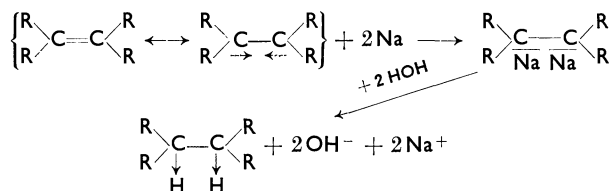
folgt die Aufnahme des Metalls zweifellos nach dem *atomaren* Additions-

¹ Dies gilt auch für die Erklärung der Reaktionsabläufe an einfachen C-Atombindungen, vgl. Kap. I, S. 65/66.

² Zur Kinetik der Halogenaddition an Olefine vgl. z. B. INGOLD: Soc. **1931**, 2354. — Ferner BYTHELL u. ROBERTSON: Soc. **1938**, 179. — OGG: Am. Soc. **57**, 2727 (1935) beschreibt die durch Br-katalysierte Brom-Addition als eine Kettenreaktion, die über Ionen verläuft. — Ferner S. V. ANANTAKRISCHNAN u. R. VENTKATARAMAN: Soc. **1939**, 224. — Vgl. ferner J. ROBERTS u. G. E. KIMBELL: Am. Soc. **59**, 947 (1937). — Über den Peroxydeffekt vgl. Kap. II, S. 112.

³ PFEIFFER u. WIZINGER: A. **461**, 132 (1928). — PFEIFFER u. P. SCHNEIDER: J. pr. (2) **129**, 129 (1930). — WIZINGER, R., u. M. L. COENEN: J. pr. (2) **153**, 127 (1939).

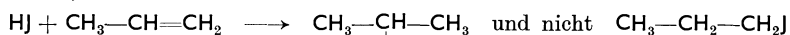
schema. Die Spins der entkoppelten π -Elektronen sättigen sich mit den Spins der Alkalimetallatome unter Bildung des Additionsproduktes ab, dessen Hydrolyse schließlich zu den aufhydrierten Stoffen führt¹.



Daher sind solche Äthylenverbindungen auch der Hydrierung durch *nascierenden* Wasserstoff ($\text{Na} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ usw.) zugänglich, während die unter normalen Bedingungen des Druckes und der Temperatur verlaufende katalytische Hydrierung ihren Weg über polarisierte Grenz- anordnungen der Äthylenmoleküle nehmen dürfte.

Nach der hier wiedergegebenen Anschauung² besitzen die Arylkerne in den tetraarylstituierten Äthylenen das Bestreben, durch ein π -Elektron der Doppelbindung auch untereinander links sowohl wie rechts ein möglichst ausgeglichenes Bindungssystem unter Gewinn an Kopplungsenergie der π -Elektronen zu ermöglichen. Dabei werden die π -Elektronen der Doppelbindung gelockert und Reaktionsweisen wie die Alkalimetalladdition u. ä. bevorzugt. Dieser Gewinn an Kopplungsenergie bei Wechselwirkung der π -Elektronen in den Arylkernen ist, wie wir später sehen werden, auch die treibende Ursache für die Trennung der betreffenden C—C-Atombindung, z. B. für den Zerfall von Hexaaryläthanen in freie Radikale. Daher begünstigen sowohl bei der Metalladdition der Äthylene, bei der Hydrierung mit „alkalisch“ nascierendem Wasserstoff als auch bei der Radikalbildung Arylsubstituenten den betreffenden Reaktionsablauf.

Diese Darstellung der Addition und Substitution einer Äthylen-doppelbindung läßt sich in der angedeuteten Weise auf alle anderen möglichen Reaktionspartner übertragen, z. B. die Addition von katalytisch erregtem H_2 , von J_2 , H_2SO_4 , HCl ³, Stickoxyde, HNO_3 , wobei in besonderen Fällen wie etwa der HJ-Addition an Propylen oder an Penten-2 noch weitere feinere Einflüsse den Reaktionsweg lenken können, z. B.:



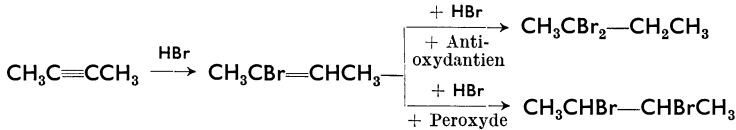
(Regeln von MARKOWNIKOW und Addition nach SAYTZEFF-WAGNER.)

¹ Da das Di-Metall-Addukt Salzcharakter hat, ist das Na mit den C-Atomen nicht durch Bindungsstriche zu verbinden. Wir schreiben hier Querstriche zwischen die ionischen Partner in Vereinfachung der ionischen Schreibweise.

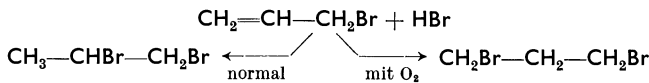
² Vgl. hierzu EUGEN MÜLLER u. W. JANKE: Z. El.Ch. **45**, 380 (1939). Vgl. auch A. u. L. FARKAS: Trans. Faraday Soc. **33**, 837 (1937).

³ Über den möglichen Einfluß ferromagnetischer Katalysatoren vgl. Y. URUSHIBARA u. M. TAKEBAYASHI: Bull. chem. Soc. Japan **11**, 754 (1936).

Ferner kann die Additionsreaktion unter dem Einfluß von Sauerstoff oder von Peroxyden einen anderen Verlauf als in Abwesenheit von Sauerstoff nehmen (*Peroxydeffekt*)¹. Das 2-Butin addiert Bromwasserstoff unter Ausschluß von O₂ bzw. Peroxyden über das 2-Brombutylen unter Bildung von 2,2-Dibrombutan, während in Gegenwart von Peroxyd-katalysatoren racem. 2,3-Dibrombutan erhalten wird²,



oder ein anderes Beispiel³:



Entsprechend dem ionoiden Reaktionsschema addiert sich verdünnte H₂SO₄ in Form ihrer Ionen H⁺ und (SO₄H)⁻, konz. Säure dagegen ebenso wie HOCl nach Untersuchungen von H. WIELAND⁴ in Form von Ionen HO⁻, SO₃H⁺⁵ bzw. HO⁻, Cl⁺ an Doppelbindungen. Die Beweise WIELANDS können aber nach den neueren Untersuchungen von A. MICHAEL⁶ nicht mehr als stichhaltig gelten. 98,6proz. HNO₃ addiert sich z. B. nicht an Äthylen oder Butylen-1. Hingegen findet mit Trimethyläthylen oder Isobutylen leicht die Bildung des tertiären Amyl- und Butylesters statt. Die früher beobachteten Verbindungen, z. B. der Salpetersäureester des Nitroäthans bzw. die Äthionsäure, verdanken ihre Entstehung sekundären Reaktionen, d. h. der Einwirkung von Stickoxyden oder des gemischten Säureanhydrids HOSO₂ONO₂ bzw. der Pyroschwefelsäure auf das Äthylen. Auch die Annahme einer Addition der unterchlorigen Säure in Form von HO⁻ und Cl⁺ wird den Versuchsergebnissen von MICHAEL nicht gerecht. Möglicherweise handelt es sich hier erst um eine Oxydation, der sich eine Folgereaktion anschließt. Man darf hieraus schließen, daß zwar der Kryptoionenweg der Addition an Olefine erhalten bleibt, aber starke reine Säuren nicht als HO⁻X⁺, sondern in Form ihrer normalen Ionen H⁺ und OX⁻ sich an die Doppelbindung anlagern. Folgereaktionen können dabei das Reaktionsbild beeinflussen. Bei den

¹ Auch bei Reaktionen von einfachen Atombindungen spielt der Einfluß des Sauerstoffs eine Rolle, wie aus der Hemmung der Paraffinchlorierung durch Sauerstoff hervorgeht. Vgl. hierzu DEANESLY: Am. Soc. **56**, 2501 (1934). — Über die Katalyse der Paraffinchlorierung durch zugesetzte Olefine siehe USA-Patent 1991 600, F-Patent 745 543. C. **1933 II**, 1583.

² WALLING, CH., M. S. KHARASCH u. F. R. MAYO: Am. Soc. **61**, 1711 (1939). — KHARASCH, M. S.: C. **1939 I**, 619 — J. org. Chemistry **2**, 489 (1937). — Ferner P. GAUBERT, R. P. LINDSTEAD u. H. N. RYDEN: Soc. **1937**, 1974. — Sowie A. MICHAEL: J. org. Chemistry **4**, 519, 531 (1939). — Allgemeine Übersicht: J. C. SMITH: Chem. and Ind. **56**, 833 (1937); **57**, 461 (1938).

³ Bull. Soc. chem. Japan **12**, 138 (1937).

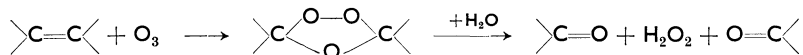
⁴ WIELAND, H.: B. **53**, 20 (1926); **54**, 1770 (1927).

⁵ Es bildet sich Isäthionsäure CH₂-CH₂ und Äthionsäure CH₂-CH₂-SO₃H.

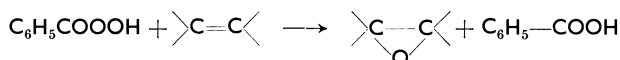


⁶ MICHAEL, A.: Am. Soc. **57**, 1268 (1935); **58**, 294 (1936).

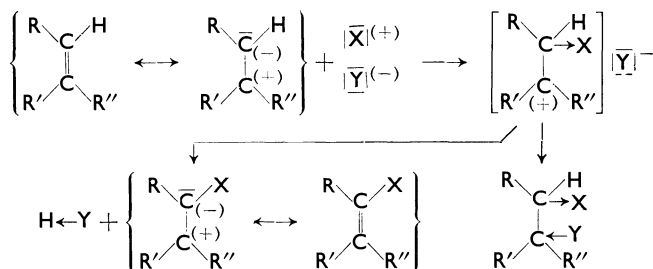
Reaktionen der Olefine mit (gemischten) Säureanhydriden lassen sich ähnliche Überlegungen durchführen. Präparativ wichtig sind auch die Additionsreaktionen von Ozon, die über Peroxyde zur Spaltung des Moleküls an Stelle der Doppelbindung führen



Benzopersäure oder Phtalomonopersäure lagern dagegen nur ein Sauerstoffatom unter Äthylenoxydbildung an:



Eine Reihe anderer Stoffe wie H_2O , H_2S , NH_3 , HCN und Halogenalkyle werden im allgemeinen nicht additiv aufgenommen. Die Substituenten der Äthyldoppelbindung beeinflussen aber die Additionsreaktionen in so starkem Maße, daß hier alle Abstufungen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Lage des erreichten Gleichgewichtes grundsätzlich möglich sind. Vom Standpunkt der Mesomerie gilt für den ionischen Ablauf der Addition und Substitution an Doppelbindungen das noch einmal zusammengefaßte Reaktionsschema¹:



Diese Betrachtungen des Reaktionsverlaufes der Addition und Substitution an Äthylenen werden, wie schon mehrfach betont wurde, vor allem für solche Vorgänge gelten, die sich in Lösung abspielen². Der oben erwähnte Peroxydeffekt wie auch die von W. BOCKEMÜLLER³ nachgewiesene induzierte Peroxydbildung bei der Bromierung von Olefinen weisen aber darauf hin, daß eine allzu schematische Auffassung des Reaktionsablaufs von Additionen an Doppelbindungen nicht mit den wirklichen Verhältnissen übereinstimmt. Je nach den Versuchsbedingungen im weitesten Sinne werden solche Reaktionen aus polaren Grenzanordnungen oder über „Radikal“-Ketten sich abspielen können (entkoppelte π -Elektronen mit antiparallelen Spins, keine Biradikale!). Man wird nicht fehlgehen in der Annahme, daß immer mehrere Konkurrenzwege mit verschiedener Geschwindigkeit beschritten werden. Daraus ergibt sich, daß eine sichere Deutung des Reaktionsmechanismus nur bei gründlichster Untersuchung von Fall zu Fall gegeben werden kann.

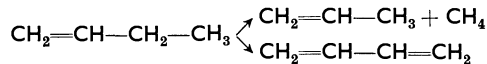
¹ Die ein einheitliches mesomeres System eingrenzenden elektromeren Formeln sind in geschweiften Klammern zusammengefaßt.

² Weitere Beispiele hierzu siehe WIZINGER: J. pr. (2) **154**, 1 (1939).

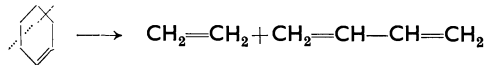
³ BOCKEMÜLLER, W.: A. **537**, 178 (1939).

Bei *Reaktionen in der Gasphase*, die dazu meist bei höheren Temperaturen, zum Teil unter Bestrahlung mit Licht durchgeführt werden, tritt eine Lockerung des Kerngerüsts der Moleküle und Ausbildung nur lose gekoppelter Grenzordnungen ein. Daher werden diese Reaktionen ein ganz anderes Bild darbieten als die in Lösung sich abspielenden Vorgänge mit ihrer bevorzugten Ausbildung polarisierter und polarer Grenzordnungen¹.

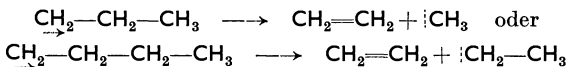
So führt die thermische Spaltung des n-Buten-1 zu Propylen und Methan neben Butadien²



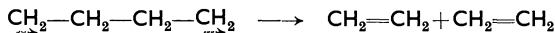
und das Cyclohexen wird bei dem Kracken an den gekennzeichneten Stellen getrennt³:



Eine Spaltung an der C—C-Einfachbindung, die der Doppelbindung benachbart ist, findet dagegen nicht statt. Diese Art des Zerfalls, in der ein dirigierender Einfluß der Doppelbindung zum Ausdruck kommt, läßt sich ganz allgemein feststellen. So gehört hierher auch die durch Bestrahlung erfolgende Umwandlung des Ergosterins in Vitamin D₂ und eine Reihe weiterer gleichartiger Reaktionen. O. SCHMIDT⁴ hat diese *Doppelbindungsregel* in ihrer allgemeinen Bedeutung erkannt und den Versuch einer theoretisch-physikalischen Begründung unternommen. Die Doppelbindungsregel läßt sich ferner zur Deutung des Weiterzerfalls von Radikalen anwenden. So zerfällt das n-Propyl nach



und das nicht existenzfähige 1,4-Biradikal



ergibt sofort zwei Moleküle Äthylen. Auch hier ist demnach die zum freien Elektron *nicht* benachbarte Einfachbindung besonders instabil. Dieser Effekt der Verstärkung bzw. Schwächung von C—C-Bindungen soll sich nach den Überlegungen von O. SCHMIDT alternierend mit abnehmender Wirkung in einer gesättigten C—C-Kette fortsetzen. Die allgemeine Formulierung dieser wichtigen Regel ist dann unter Berücksichtigung des zuletzt gesagten folgendermaßen zu geben:

¹ Vgl. z. B. H. J. SCHUMACHER: *Ang. Ch.* **49**, 613 (1936).

² *Z. El.Ch.* **42**, 180 (1936).

³ Vgl. F. O. RICE u. Mitarb.: *Am. Soc.* **60**, 955 (1938).

⁴ SCHMIDT, O.: *Ph. Ch. (A)* **159**, 337 (1932); (B) **39**, 59 (1938); **42**, 83 (1939) — *Z. El.Ch.* **39**, 969 (1933); **40**, 211, 765 (1934); **42**, 175 (1936); **43**, 238, 853 (1937) — *B.* **67**, 1870, 2078 (1934); **68**, 60, 356, 553, 795, 1026 (1935); **69**, 1855 (1936) — *Chem. Rev.* **17**, 137 (1935) — *Naturwiss.* **26**, 444 (1938). — Vgl. dagegen C. NEUBERG: *B.* **68**, 505 (1935). — Zur Doppelbindungsregel siehe ferner J. v. BRAUN: *B.* **51**, 79 (1918). — BRAUN, J. v., u. LEMKE: *B.* **55**, 3538 (1922). — STAUDINGER, H., u. Mitarb.: *Helv.* **5**, 746 (1922); **7**, 25 (1924); **13**, 1336 (1930) — *B.* **57**, 1205 (1924) — *A.* **468**, 6 (1929). Ferner R. CRIEGEE: *B.* **68**, 665 (1935). — Anwendung in der Alkaloidchemie W. Awe: *Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges.* **276**, 253 (1938).

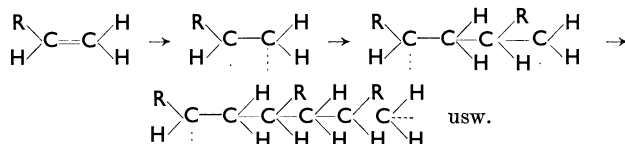
In einem reagierenden Molekül ist die neben dem radikalischen Atom oder Rest bzw. neben einer mehrfachen Bindung stehende einfache Bindung verstärkt, die darauf folgende geschwächt. Dieser Wechsel von starker und schwacher Bindung setzt sich mit abnehmender Intensität durch das Molekül fort.

Dieser Effekt wird von O. SCHMIDT auf eine Kopplung der locker gebundenen π -Elektronen der Doppelbindung mit den σ -Elektronen der Einfachbindung unter Annahme eines besonderen Spinverteilungsprinzips zurückgeführt.

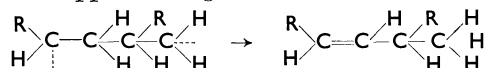
Die thermischen und durch Licht bewirkten Zerfallsreaktionen stehen sicher in einer solchen Beziehung zueinander. Dagegen erscheint es sehr bedenklich, die gleiche Vorstellung auch zur Erklärung der Kryptonischen- und Radikal-Reaktionen in Lösung anzunehmen. Die Bedeutung dieser Regel für die genannten Reaktionsmöglichkeiten von Stoffen mit Doppelbindungen wird dadurch aber in keiner Weise gemindert.

b) Polymerisation.

Nach der auf dem Boden der alten Valenzlehre von H. STAUDINGER¹ entwickelten Anschauung findet die Polymerisation der Äthylene über „radikalartige“ Zwischenstufen statt. Das Molekül des Monomeren wird unter „Aufrichtung“ der Doppelbindung aktiviert, worauf sich unter Erhalt des Radikalzustandes so lange andere Moleküle anlagern unter Bildung eines Makromoleküls, bis der Abbruch der Radikal-„Kette“ durch irgendeine andere Reaktion die weitere Anlagerung stoppt.

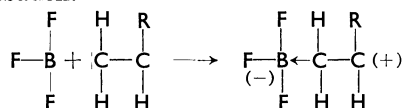


Die Polymerisation kann z. B. durch Wanderung eines H-Atoms unter Ausbildung einer Doppelbindung ihren Abschluß finden.



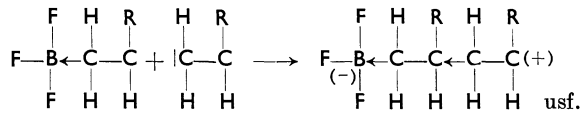
Eine Aussage über die Natur der die Polymerisation bewirkenden „freien Valenzen“ wurde von STAUDINGER nicht angestrebt.

Da die Polymerisation durch Katalysatoren wie z. B. BF_3 , AlCl_3 , Säure u. ä. infolge Aktivierung des Primärvorgangs sehr gefördert wird, liegt es nahe, den Reaktionsweg in der Ausbildung polarer Grenz-anordnungen zu sehen. Da die genannten Katalysatoren Atome mit Elektronensextetten besitzen, wirken sie polarisierend auf das Äthylenmolekül und vermögen im Extremfall das π -Elektronenpaar in ihre Oktettlücke einzubauen.



¹ STAUDINGER, H., u. W. FROST: B. 68, 2351 (1935).

Das entstehende Addukt besitzt wieder eine Oktettlücke, in die es erneut ein π -Elektronenpaar hineinziehen kann:



Zur Ausbildung einer solchen Reaktionskette ist keine direkte Herstellung einer Atombindung zwischen Katalysator und einem Äthylenkohlenstoffatom erforderlich. Allein die Annäherung beider Reaktionspartner führt durch die Polarisierung zu einem „angeregten“ Zustand, der sich durch die wachsende Kette hindurch hält, bis durch äußere Einflüsse oder Wanderung eines Protons usw. der Kettenabbruch dem weiteren Fortschreiten der Reaktion ein Ende setzt. Ähnlich verläuft die „Säurekatalyse“ der Polymerisation¹. Im übrigen gilt für die Deutung des Polymerisationsablaufs das gleiche wie für die Erklärung der Additionsreaktionen an Olefine, d. h. es ist neben der Polymerisation aus polarisierten Anordnungen ein Radikalkettenmechanismus möglich. Nach den Untersuchungen von G. V. SCHULZ² beeinflussen z. B. freie organische Radikale, wie Diphenylcyanmethyl, die Polymerisation des Styrols. Die „Zündung“ der Kette wird hier von einem stabilen organischen Radikal übernommen³. Eine eingehende Darstellung der Polymerisationsreaktionen kann hier nicht gegeben werden, da sie den Rahmen des Buches überschreiten würde. Hingewiesen sei abschließend auf die Untersuchungen von CAROTHERS⁴ über Polymerkondensationen, z. B. 1,6-Hexamethyldiamin und Adipinsäure, die zu wichtigen Faserstoffen (Nylonfaser) führen und in ihrem Polypeptidaufbau der natürlichen Eiweißfaser ähneln.

c) Der sterische Verlauf der Additionsreaktionen.

Schon bei der Besprechung der WALDENSCHEN Umkehr hatten wir die wichtige Tatsache kennengelernt, daß Substitutionsreaktionen an einem asymmetrischen C-Atom unter völliger Umkehr der räumlichen Anordnung der Substituenten verlaufen können. Man wird daher bei Schlüssen über die räumliche Anordnung der Substituenten bei Additionsreak-

¹ Vgl. O. SCHMITZ-DUMONT, K. HAMANN u. A. DIEBOLD: B. **70**, 175 (1937); **71**, 205 (1938). — Über den Aufbau des Polyvinylacetats vgl. z. B. LORE MISCHE u. LAURENCE PICKEN: Ph. Ch. (B) **36**, 398 (1937). — Thermische Polymerisationsreaktionen siehe J. W. BREITENBACH: Z. El.Ch. **43**, 323, 609 (1937). — Mh. Chem. **71**, 275, 721 (1938). — Ferner W. JORDE: Mh. Chem. **70**, 193 (1937) — Ph. Ch. (A) **179**, 23 — Ang. Ch. **50**, 348 (1937) sowie G. V. SCHULZ u. E. HUSEMANN: Ph. Ch. (B) **36**, 184 (1937). — Kinetik der Polymerisationsprozesse siehe G. V. SCHULZ: Ergebn. exakt. Naturwiss. **17**, 367 (1938); ferner H. STAUDINGER: Chemiker Ztg. **62**, 749 (1938).

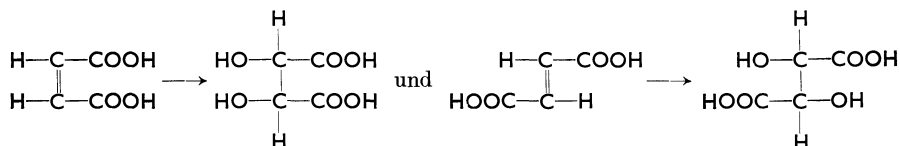
² SCHULZ, G. V., u. H. WITTIG: Naturwiss. **27**, 387, 456. — SCHULZ, G. V.: Naturwiss. **27**, 659 (1939). Dort weitere Schrifttumsangaben.

³ MELVILLE: Nature [London] **141**, 898 (1938).

⁴ Z. B. W. H. CAROTHERS: A. P. 2071251 — C. **1937 II**, 3985. — Siehe auch C. ELLIS: The Chemistry of Synthetic Resins. New York: Verlag Reinhold. Publishing Corporation 1935.

tionen an Äthylene, die sich ebenfalls an einem sterisch wichtigen Zentrum vollziehen, besonders vorsichtig sein müssen.

Nach dem Raummodell von VAN'T HOFF sollten sich alle Additionsvorgänge einheitlich unter cis-Anlagerung der Addenden vollziehen. Das erste hinsichtlich des sterischen Verlaufes der Reaktion gut untersuchte Beispiel, die Oxydation von Maleinsäure oder Fumarsäure durch Kaliumpermanganat, steht mit dieser Forderung des VAN'T HOFFSchen Modells tatsächlich in Einklang. Maleinsäure geht bei dieser Oxydation in meso-Weinsäure, Fumarsäure in racemische Weinsäure über¹.



Aber schon die Einwirkung von Brom auf die beiden cis-trans-isomeren Säuren zeigt ein ganz anderes Bild. Hier entsteht aus der Maleinsäure die racemische Isodibrombernsteinsäure, während Fumarsäure die meso-Dibrombernsteinsäure liefert. Diese letzte Art der Addition, die trans-Anlagerung der Substituenten, ist, wie insbesondere A. MICHAEL² gezeigt hat, bei weitem die häufigere. Ganz entsprechend liegen die Verhältnisse bei dem umgekehrten Vorgang, der Abspaltung. Die Dehalogenierung erfolgt beispielsweise häufig leichter aus der trans- als aus der cis-Stellung der Substituenten heraus.

Die Modelle VAN'T HOFFS gestatten daher nur eine Vorhersage der Zahl der räumlichen Isomeren. Eine Deutung des Reaktionsablaufs ist mit ihnen nicht möglich. Dies geht vielmehr über den eigentlichen Inhalt der VAN'T HOFFSchen Tetraedertheorie weit hinaus. Wir wissen heute, daß zwar in dem zuerst untersuchten Beispiel, der Oxydation mit KMnO_4 , der Reaktionsablauf sich einheitlich durch cis-Anlagerung vollzieht. In allen anderen Fällen hängt die Entscheidung, ob eine cis- oder eine trans-Anlagerung erfolgt, von der Art der Addenden und von den besonderen Versuchsbedingungen in weitestgehendem Maße ab³. Die Verhältnisse liegen also ganz ähnlich wie bei dem sterischen Verlauf der einfachen Substitutionsreaktionen.

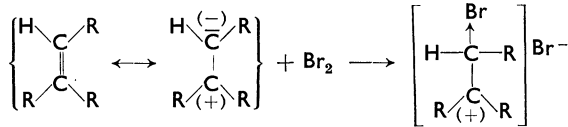
Die elektronentheoretische Deutung des Reaktionsablaufs der Additionen an doppelte Bindungen läßt eine derartige Analogie erwarten. Denn bei den aus mesomeren Grenzanordnungen heraus erfolgenden Additionen tritt an dem einen C-Atom ein Elektronensextett, an dem anderen ein einsames Elektronenpaar auf, eine Erscheinung,

¹ TANATAR, S.: B. **13**, 1383 (1880). — ANSCHÜTZ, R.: A. **226**, 191 (1884). — Vgl. auch J. BOESEKEN: R. **47**, 683 (1928).

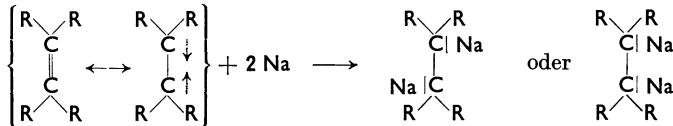
² MICHAEL, A., u. SCHULTHESS: J. pr. (2) **43**, 589 (1891). — MICHAEL, A.: J. pr. **46**, 210 (1892); **52**, 289, 344 (1895) — B. **41**, 2907 (1908) — Am. Soc. **39**, 16 (1908).

³ Vgl. hierzu die Versuche von E. OTT über die katalytische Hydrierung ungesättigter Verbindungen: B. **67**, 1669 (1934). — Ferner C. WEYGAND, A. WERNER u. W. LANZENDORF: J. pr. (2) **151**, 231 (1938). — Über den sterischen Verlauf der Addition von Alkalimetallen an cis-trans Stilben siehe G. F. WRIGHT: Am. Soc. **61**, 2106 (1939).

die genau so wie bei der Substitution an asymmetrischen C-Atomen Anlaß zum Konfigurationswechsel geben kann.

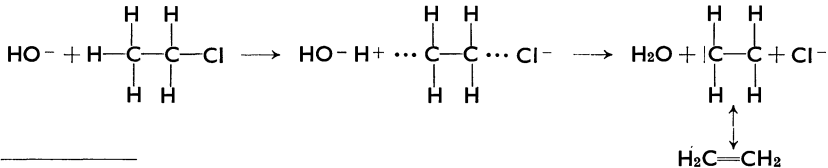


Auch bei den an „gelockerten“ Anordnungen erfolgenden Reaktionen, wie z. B. der Alkalimetalladdition, ist gleichermaßen mit einer Umgruppierung der räumlichen Anordnung zu rechnen¹.



Hier wird ebenso wie bei dem obigen Reaktionsschema die intermediäre Ausbildung mehr oder weniger frei drehbarer Formen eine *zusätzliche* Möglichkeit zur Umgruppierung der räumlichen Anordnung an den sterischen Zentren liefern². In umgekehrter Folge sind die zu Äthylen führenden Abspaltungsreaktionen wiederzulegen.

In welchem Ausmaß die bevorzugte Addition in trans- oder Abspaltung aus der trans-Stellung stattfindet, darüber geben auch die Vorstellungen der Mesomerie keine Auskunft. Hier spielen sowohl der Einfluß der Substituenten, des Lösungsmittels wie des Reaktionspartners auf die elektromere Verschiebung der π -Elektronen der Doppelbindung sowie feinere räumliche Wirkungen der Substituenten eine Rolle, die man heute selten wiedergeben kann. Entsprechend den Substitutionsvorgängen am gesättigten C-Atom besteht auch hier, z. B. bei einer zur ungesättigten Verbindung führenden Abspaltungsreaktion, die Möglichkeit, den Vorgang kontinuierlich darzustellen. So kann die Loslösung etwa eines Protons und eines Anions vom benachbarten C-Atom nicht gleichzeitig, sondern nur in dem Maße erfolgen, wie sich der Protonenfänger OH^- dem Molekül nähert und das Proton zu sich herüberzieht³.

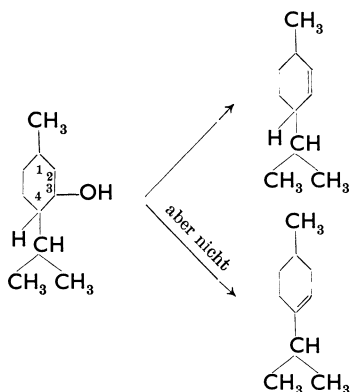


¹ Bei dieser Reaktion liegt kein „Dreierstoß“ vor, da das „Reaktionsereignis“ an der Metalloberfläche eintritt. Über den Reaktionsmechanismus ungesättigter Verbindungen mit Alkalimetallen vgl. auch CH. B. WOOSTER: *Am. Soc.* **59**, 596 (1937).

² Notwendig ist diese Annahme aber nicht. Das geht aus folgendem hervor: Chinon, das eine stark beschränkte freie Drehbarkeit in der Form $\text{O}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{O}$ besitzt, reagiert trotzdem unter trans-Addition bei Bromzufuhr. Die Ausbildung des Elektronensextetts wird nicht durch den Einbau in das Ringsystem gestört, so daß die Möglichkeit zur trans-Addition gegeben ist.

³ HANHART u. INGOLD: *Soc.* **1927**, 997. — Vgl. ferner W. HÜCKEL: *Ang. Ch.* **53**, 53 (1940). — Über den sterischen Verlauf der Halogenierung vgl. I. ROBERTS u. G. E. KIMBELL: *Am. Soc.* **59**, 947 (1937).

In solchen Fällen dürfte die Abspaltung aus der „trans“-Stellung am wahrscheinlichsten sein. Dies zeigt sich z. B. bei der Umsetzung des Toluolsulfosäureesters des l-Menthol mit Alkoholat, wobei kein Δ_3 -Menthen entsteht, da sich am C-Atom 4 in trans-Stellung kein H-Atom, sondern ein Alkyl befindet.



Auf weitere, sehr interessante Untersuchungen von W. HÜCKEL¹ über den sterischen Verlauf der Abspaltung nach TSCHUGAEFF bei der thermischen Zersetzung der Xanthogensäureester kann hier nur hingewiesen werden. Da es sich bei der letztgenannten Reaktion um eine innermolekulare Abspaltung handelt, ist das Prinzip der innermolekularen Reaktion räumlich benachbarter Gruppen anwendbar, d. h. es findet eine Abspaltung aus der cis-Stellung heraus statt. Es gilt hier also das gleiche, was wir bei der Besprechung der WALDENSchen Umkehr kennengelernt haben. Diese Erkenntnisse lassen sich verallgemeinern für alle Reaktionen, die sich an sterisch wichtigen Zentren vollziehen. Weitere Aussagen über den sterischen Verlauf der Additions- und Abspaltungsreaktionen an Doppelbindungen sind, entsprechend den Darlegungen für den Ablauf der Substitutionsreaktionen am gesättigten C-Atom, nur durch sehr eingehende und sorgfältige Untersuchungen im Einzelfall zu erreichen.

d) Cis-trans-Umlagerung².

In dem Abschnitt über die Stabilität cis-trans-isomerer Formen war schon darauf hingewiesen worden, daß die trans-Formen im allgemeinen die energieärmeren Isomeren darstellen. Unter geeigneten Bedingungen wird man daher eine cis-trans-Umlagerung erreichen können. Die hierzu erforderliche Aktivierung des Äthylenmoleküls besteht vielfach in der Zugabe von *Katalysatoren* wie der Halogene, Schwefel, HCl oder Alkalimetalle, also von Stoffen, die unter Umständen recht glatt mit der Doppelbindung unter Addition reagieren. Es werden daher vermutlich irgendwelche Beziehungen zwischen diesen Additions-

¹ HÜCKEL, W.: Ang. Ch. **53**, 53 (1940).

² Vgl. hierzu auch R. KUHN in FREUDENBERG: Stereochemie, S. 913ff; dort auch Angabe weiteren Schrifttums.

reaktionen und der durch Katalysatoren bewirkten cis-trans-Umlagerung bestehen.

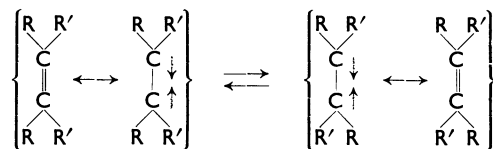
Die erste Einwirkung des Katalysators wird in beiden Fällen in einer Polarisierung des Äthylenmoleküls zu suchen sein, ohne daß es sofort zu einer Reaktion beider Partner kommen muß. Die hierdurch bewirkte Instabilität der räumlichen Anordnung findet ihren Abschluß entweder in einer normalen Additionsreaktion oder aber in einer Umlagerung zu der energetisch begünstigteren Form, die ihrerseits natürlich wieder in der Lage ist, eine normale Additionsreaktion einzugehen. Ist der Katalysator imstande soviel Energie in das Äthylenmolekül hineinzutragen, daß auch die energetisch begünstigtere trans-Form genügend aktiviert wird, kann nicht nur die cis-trans-Umlagerung, sondern auch der entgegengesetzte Vorgang, die trans-cis-Umlagerung, bis zu einem bestimmten Gleichgewicht $\text{cis} \rightleftharpoons \text{trans}$ bewerkstelligt werden. Häufiger ist jedoch der Vorgang $\text{cis} \rightarrow \text{trans}$ wegen des hierzu erforderlichen kleineren Energiehubs.



Hierdurch wird verständlich, daß die Leichtigkeit der cis-trans-Umlagerung abhängig ist 1. von der Stabilität der isomeren Verbindungen (der Höhe der Energieberge, auf die sie zunächst gehoben werden müssen) und der Stärke der polarisierenden Wirkung des Katalysators; 2. daß nicht nur eine Umwandlung $\text{cis} \rightarrow \text{trans}$, sondern auch $\text{trans} \rightarrow \text{cis}$ bis zur Ausbildung eines Gleichgewichts möglich ist; 3. daß der Katalysator im Laufe der Zeit durch direkte Reaktion (Addition, Substitution) vernichtet wird.

Beispiele hierfür sind die Umwandlungen Maleinsäure \rightarrow Fumarsäure durch Spuren von Jod, Maleinsäure \rightarrow Fumarsäure mit HCl, Ölsäure \rightarrow Elaidinsäure mit Stickoxyden (Spuren HNO_2)¹ oder die Gleichgewichtszustände von Phenylbenzoylacetyldibromid ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\overset{\cdot}{\text{C}}=\overset{\cdot}{\text{C}}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$) und der β -Methoxychalkone $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}=\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ ². $\text{Br} \quad \text{Br}$

Neben der Ausbildung polarer Grenznanordnungen können die in der Mesomerievorstellung gegebenen entkoppelten Grenzformeln bei der Umlagerung eine Rolle spielen:



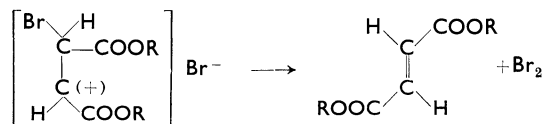
¹ MEYER, H.: A. **35**, 182 (1840). — GOTTLIEB: A. **57**, 52 (1846).

² DUFRAISSE, CH.: C. r. **158**, 1691 (1914); **170**, 1262 (1920) — A. ch. (10) **6**, 306 (1926). — Cis-trans Isomerisierung mit dem eine Elektronenlücke aufweisenden Borfluorid siehe CH. C. PRICE u. M. MEISTER: Am. Soc. **61**, 1595 (1939). — Ferner Katalyse der cis-trans Umlagerung von Malein- und Fumarsäureester im Dunkeln durch Anthracen + Brom siehe CH. C. PRICE u. J. F. THORPE: Am. Soc. **60**, 2839 (1938).

Ein solcher Reaktionsweg erscheint bei *höheren Temperaturen* oder durch Zufuhr von *Lichtenergie* möglich. So ist es denkbar, daß die Umwandlung des cis- und trans-Dichloräthylens bei 300° ihren Weg über entkoppelte Grenzanordnungen nimmt, ohne daß aber andere Wege ausgeschlossen sind, die sich z. B. durch Abspaltung geringer Mengen des katalytisch wirkenden Chlorwasserstoffs ergeben. Hier erlaubt das experimentelle Material noch keine eindeutige Entscheidung.

Bei der Zufuhr von Lichtenergie kann man im übrigen nicht nur die Umwandlung cis → trans, sondern auch die gegenläufige erreichen. Nach den Untersuchungen von E. WARBURG¹ ergibt die Bestrahlung von Maleinsäure oder Fumarsäure mit ultraviolettem Licht in beiden Fällen ein stationäres Gleichgewicht.

Aber auch mit Alkalimetallen und anderen, *paramagnetischen* Stoffen läßt sich eine cis-trans-Umlagerung erzielen². Hierbei werden entsprechend dem Anlagerungsweg der Alkalimetalle an Äthylene die durch Annäherung des paramagnetischen Reaktionspartners entstehenden entkoppelten Grenzanordnungen in der oben erläuterten Weise eine wichtige Rolle spielen. Es braucht auch in diesen Fällen nicht zu einem wirklichen Elektronenaustausch zu kommen. Die Entkopplung der π -Elektronen in Richtung auf die Grenzanordnungen genügt zur Erklärung der Umlagerungsreaktion. In derselben Weise, wie dies für eine durch metallisches Natrium bewirkte Umwandlung gilt, dürften sich auch die von EGGERT und WACHHOLZ³ gefundenen Tatsachen der Umlagerung Malein → Fumarsäureester unter der photochemischen Einwirkung des Broms (paramagnetisches Bromatom!) zwanglos deuten lassen. Man braucht hierzu nicht erst die Bildung einer Verbindung und nachfolgende Halogenabspaltung zum Fumarsäureester anzunehmen.



Zusammenfassung. Aus diesen Darlegungen folgt, daß die Elektronentheorie gestattet, sich ein vertieftes Bild von dem Wesen der Reaktionen einer C=C-Doppelbindung, von dem sterischen Verlauf der Additions- und Abspaltungsreaktionen sowie von der cis-trans-Umlagerung zu machen und daß so eine Reihe sich zum Teil widersprechender Befunde unter einem einheitlichen Gesichtspunkt betrachtet werden können. Man darf nun nicht erwarten, daß die elektronentheoretischen Vorstellungen einen erschöpfenden Ausdruck für den wirklichen Reaktionsablauf darstellen. Das geht weit über die Anwendungsmöglichkeit und den Sinn dieses neuen Formulierungsschemas hinaus. Letzten Endes muß jede Wiedergabe chemischer Tatsachen durch Formelbilder oder Grenzanordnungen ihre natürliche Grenze haben. Ist doch diese Art

¹ WARBURG, E.: S.-B. preuß. Akad. Wiss., physik.-math. Kl. **1919**, 960.

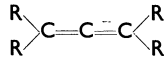
² KUHN, R.: Zit. S. 119.

³ EGGERT u. WACHHÖLZ: Physik. Z. **25**, 19 (1924) — Ph. Ch. **125**, 1 (1927). — Ferner M. S. KHARASCH u. Mitarb.: Am. Soc. **59**, 1155 (1937).

der Wiedergabe chemischen Tatsachenmaterials eine Zeichensprache, die zwar wesentlich vervollkommnet und den tatsächlichen Verhältnissen angenähert werden kann, die sie aber nicht unmittelbar in allen feinen Zügen wiedergibt. *Diese Formulierungen sind stets als Grenz-anordnungen zu betrachten, und es ist ihnen kein Sinn zu unterlegen, den sie nicht haben sollen und können.*

4. Kumulierte Doppelbindungen.

Bei einer Kette von drei Kohlenstoffatomen ist die Bildung zweier benachbarter Doppelbindungen möglich. Diese sogenannten *Allene*



müssen nach den Modellvorstellungen von VAN'T HOFF bei unsymmetrischer Substitution wegen des Fehlens einer Symmetrieebene oder eines Symmetriezentrums (Molekularsymmetrie!) in optische Antipoden spaltbar sein.

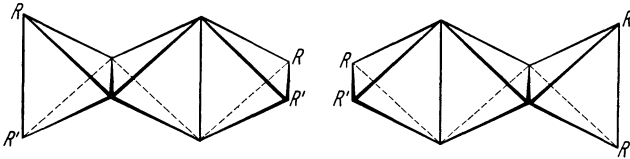
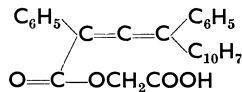


Abb. 28. Modell der Allenbindung nach VAN'T HOFF.

Infolge großer präparativer Schwierigkeiten bei der Darstellung zur Spaltung geeigneter Allene ist die optische Spaltung erst vor einigen Jahren E. P. KOHLER¹ und H. W. MILLS² gleichzeitig und unabhängig voneinander gelungen. So kann z. B. der 1, 3-Diphenyl-1-naphtylallen-3-carbonsäureester der Glykolsäure in optische Antipoden gespalten werden.



Die Zahl der möglichen Isomeren wird hier wie auch sonst von dem VAN'T HOFFSchen Modell richtig wiedergegeben. Infolge der Anwesenheit zweier benachbarter Doppelbindungen ist die Reaktionsfähigkeit in diesen Systemen gesteigert. Additionsreaktionen erfolgen an zwei benachbarten, doppelt gebundenen C-Atomen in üblicher Weise. Auch in der großen Polymerisationsneigung kommt die gesteigerte Reaktionsfähigkeit zum Ausdruck.

Stoffe mit drei kumulierten Doppelbindungen sind zuerst von K. BRAND³ dargestellt worden. Vor kurzem gelang R. KUHN und WALLENFELS⁴ die Gewinnung von Verbindungen mit noch mehr als drei

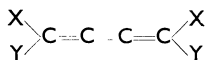
¹ KOHLER, E. P.: Am. Soc. **57**, 1743 (1935).

² MILLS, H. W.: Nature [London] **135**, 994 (1935) — Soc. **1936**, 987.

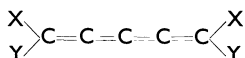
³ BRAND, K.: B. **54**, 1987 (1921).

⁴ KUHN, R., u. WALLENFELS: B. **71**, 783, 1510 (1938).

aufeinanderfolgenden Doppelbindungen. Nach den Modellvorstellungen VAN'T HOFFS ist damit zu rechnen, daß ein Butatrien

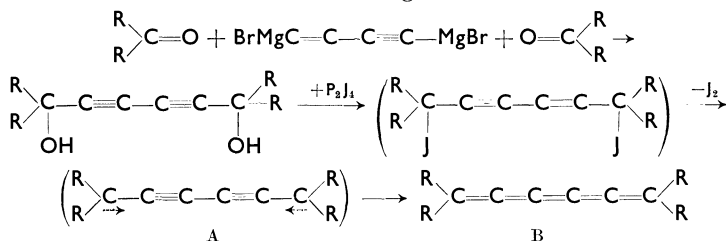


in cis-trans-isomeren Formen vorkommt, dagegen ein Pentatetraen



wieder in optische Antipoden spaltbar sein muß. Bei Verlängerung der Kohlenstoffkette durch weitere kumulierte Doppelbindungen tritt dann abwechselnd cis-trans- und optische Isomerie auf. Bei diesen Verbindungen handelt es sich demnach nicht um bewegliche Ketten, sondern infolge der besonderen Anordnung der Doppelbindungen um starre Stäbe aus Kohlenstoffatomen.

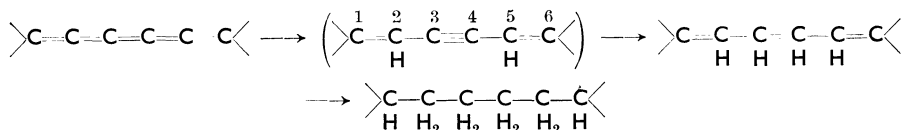
Diese *Kumulene* lassen sich in folgender Weise bereiten:



Das intermediär entstehende „Diradikal“ A verschiebt sein Elektronensystem sofort unter Ausbildung des Kumulens B. Diese Erscheinung ist sehr bemerkenswert, da hier der Ausgleich des Elektronensystems in A über eine dreifache Bindung erfolgt¹. Daß hier keine Biradikale vorliegen, sondern ein Bindungsausgleich stattgefunden hat, geht aus den von E. MÜLLER² durchgeführten magnetischen Untersuchungen einiger Kumulene hervor. Die Verbindungen sind *diamagnetisch*, demnach keine Biradikale.

Die Kumulene absorbieren im Sichtbaren. Die Farbe vertieft sich mit zunehmender Zahl der kumulierten Doppelbindungen. Sie erweisen sich als sehr reaktionsfähig gegenüber naszierendem oder katalytisch erregtem Wasserstoff, gegen O₃, die Halogene Br₂ und J₂, sie sind dagegen auffallend beständig gegen O₂ und KMnO₄.

Soviel sich aus dem bisher gefundenen Tatsachenmaterial entnehmen läßt, sind diese Kumulene beständiger als das Anfangsglied der Reihe, das Allen und seine Derivate. Besonderheiten im chemischen Verhalten scheint der Hydrierungsvorgang zu zeigen, bei dem die Stufe eines Polyens, z. B. des 1, 1, 6, 6-Tetraphenylhexatriens durchlaufen wird.



¹ Vgl. Kap. IV, S. 295, Valenztautomerie.

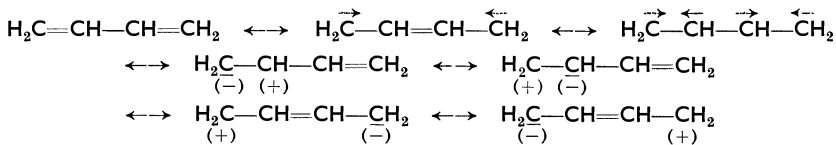
² MÜLLER, EUGEN: Ang. Ch. **51**, 659 (1938).

Der Wasserstoff wird zunächst in 2, 5-Stellung angelagert. Diese Art der Addition an entfernteren Atomen treffen wir in verstärktem Maße bei den sogenannten konjugierten Systemen, deren Besprechung wir uns nun zuwenden wollen.

5. Konjugierte Doppelbindungen.

Liegen in einer Verbindung zwei oder mehrere Doppelbindungen in abwechselnder Reihenfolge mit einer einfachen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung vor, so nennt man dies ein System *konjugierter Doppelbindungen*. Das System >C=C-C=C< zeigt einige neue Reaktionsweisen, deren theoretische Deutung besonders von J. THIELE mittels seiner berühmten Partialvalenzhypothese versucht worden ist. Eine besser begründete Theorie der konjugierten Doppelbindungen konnte erst in neuerer Zeit gegeben werden.

Für den reagierenden Zustand der konjugierten Systeme haben wir mit Elektronenverschiebungen zu rechnen, die im Falle des Butadiens durch eine Reihe von Grenzansordnungen veranschaulicht werden können, z. B.:



und einer Reihe weiterer „gemischter“ Anordnungen (Ausbildung polarer Formen und solcher mit entkoppelten Elektronen). Mit steigender Zahl der konjugierten Doppelbindungen wächst die Zahl der möglichen Grenzformeln sehr rasch an¹.

a) Quantenmechanische Deutung.

Die einfachste Kohlenwasserstoffverbindung mit konjugierten Doppelbindungen ist das *Butadien*: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$. E. HÜCKEL² hat hierzu die nach dem zweiten Näherungsverfahren durchgeführte quantenmechanische Berechnung gegeben. Stellt man schematisch, wie schon beim Äthylen gezeigt wurde, die molekularen Eigenfunktionen der π -Elektronen dar, so erhält man die folgenden Figuren (Abb. 29). Es sind zwei bindende molekulare Elektronenzustände und zwei lockernde vorhanden. Von den ersteren bindet a) zwischen allen C-Atomen, dagegen b) zwischen C_1C_2 und C_3C_4 , lockert aber zwischen C_2C_3 . Es läßt sich weiterhin zeigen, daß die Bindung durch π -Elektronen zwischen C_1C_2 bzw. C_3C_4 etwa doppelt so stark wie zwischen C_2C_3 ist, aber auch zwischen C_1C_2 bzw. C_3C_4 etwas schwächer als für eine isolierte Doppelbindung. Die Bindung zwischen C_2 und C_3 ist jedoch geringer als die Hälfte einer isolierten Doppelbindung. So entsteht im ganzen ein Gewinn an Kopplungsenergie, der absolut genommen größer ist als der zweier isolierter Doppelbindungen. Da sich im Butadien die Gesamt-

¹ Anordnungen mit entkoppelten π -Elektronen und parallelen Spins (Biradikal, Tetraradikal) dürften praktisch keine Rolle spielen.

² Z. El.Ch. **43**, 774 (1937).

kopplungsenergie nicht auf zwei, sondern auf drei Bindungen verteilt, sind im Endergebnis die einzelnen Bindungen schwächer als die einer isolierten Doppelbindung. Daraus folgt, daß Reaktionen an konjugierten Doppelbindungssystemen leichter erfolgen als an isolierten. Da die Ladungsdichte der π -Elektronen an der C_2C_3 -Bindung recht gering ist im Vergleich zur C_1C_2 - und C_3C_4 -Bindung, ist im Gegensatz zu den Bindungen C_1C_2 bzw. C_3C_4 an der C_2C_3 -Bindung freie Drehbarkeit vorhanden.

Die unterschiedliche Verteilung der Elektronen zweiter Art bedingt letzten Endes auch einen verschiedenen Abstand der C-Atome der Kette. Dies ergibt sich z. B. aus dem Vergleich der röntgenographisch oder mittels Elektronenbeugung ermittelten „normalen“ Atomabstände — etwa C—C im Äthan, C—H im Methan, C—O im Äther usf. — mit den Meßergebnissen der zu untersuchenden Substanzen. Liegt wie beim Butadien ein Unterschied zwischen der „normalen“ und den zur Erörterung stehenden Atomabständen vor, so ist nach PAULING eine „Resonanz“ vorhanden. Welcher Art sie ist, wird allerdings damit noch nicht bewiesen. An Hand dieser Befunde werden die weiteren theoretischen Überlegungen angestellt¹.

Nach den Berechnungen von LENNARD-JONES² ist der Abstand zwischen C_1C_2 und $C_3C_4 \approx 1,34 \text{ \AA}$ wie in einer normalen Doppelbindung in Übereinstimmung mit röntgenographischen Befunden, die zu dem Doppelbindungsabstand $1,35 \text{ \AA} \pm 0,15$ führen. Aber zwischen den

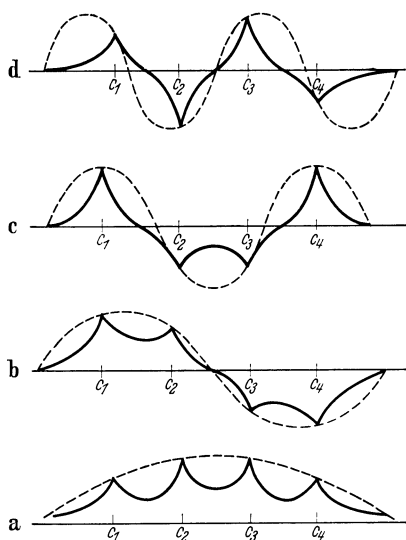
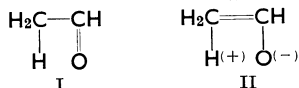


Abb. 29. Molekulare Eigenfunktionen der π -Elektronen im Butadien. a) bindet zwischen allen C-Atomen, b) bindet nur zwischen C_1C_2 und C_3C_4 , lockert zwischen C_2C_3 . Entnommen aus E. HÜCKEL: Z. El.Ch. **43**, 776 (1937).

¹ Außer dem oben genannten „elektromeren“ Effekt ergeben sich die induktiven Effekte bei PAULING folgendermaßen: Man findet z. B., daß im Acetaldehyd der C—C-Abstand kleiner als im Äthan ist. Daher wird angenommen, daß sich der einfachen Bindung „some double-bond character“ überlagert, d. h. neben der normalen Form I sind „ionic structures“ II vorhanden:

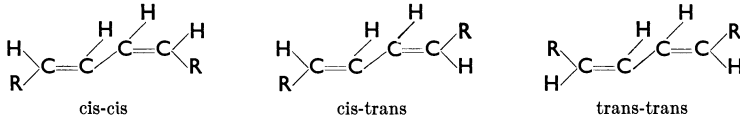


Diese Art der Darstellung erscheint aber unzweckmäßig; denn dies führt dazu, hier von einer „Enolisierung“ zu sprechen. Die Abstandverkürzung der C—C-Bindung im Acetaldehyd wird aber genau so verständlich, wenn man den früher (Kap. I S. 66) erläuterten induktiven Effekt annimmt. Die chemische Auffassung ist hier vorzuziehen, da sie zu klareren Vorstellungen führt, heuristisch wertvoller ist und schließlich ebenso mit den Versuchsergebnissen übereinstimmt wie die von PAULING bevorzugte Art der Darstellung.

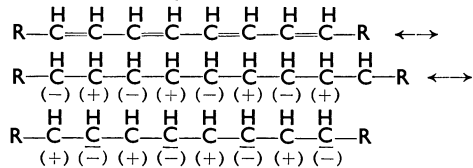
² LENNARD-JONES: Proc. Roy. Soc. [London] (A) **158**, 280 (1937).

C-Atomen C_2-C_3 ist der Abstand bereits $1,46 \pm 0,03 \text{ \AA}$ ¹. Diese Entfernung C_2C_3 ist also größer als der Doppelbindungsabstand, aber kleiner als der einer einfachen C—C-Atombindung. Es müssen daher von diesen Verbindungen noch cis-trans-isomere Formen möglich sein. In längeren Ketten konjugierter Doppelbindungen verwischt sich dieser Unterschied der Bindungstypen immer mehr und nähert sich asymptotisch einem C—C-Abstand von $1,394 \text{ \AA}$ ². Für solche Verbindungen sinkt demnach auch die Wahrscheinlichkeit, allen denkbaren cis-trans-Formen herstellen zu können.

Diese letzteren theoretischen Überlegungen stehen mit den experimentellen Befunden in Einklang. Von Stoffen mit zwei konjugierten Doppelbindungen, den Dienen, kennt man die drei möglichen Raumordnungen cis-cis, cis-trans und trans-trans.



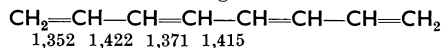
Bei längeren Ketten konjugierter Doppelbindungen, wie sie in vielen wichtigen Naturstoffen, den Carotinoiden, vorliegen, sind keineswegs alle nach den VAN'T HOFFSchen Modellen zu erwartenden cis-trans-Formen bekannt. Meistens ist nur eine, in einigen Fällen eine zweite isomere Form bekanntgeworden³. Dieses besondere Verhalten wird durch die im voranstehenden wiedergegebenen Überlegungen von LENNARD-JONES verständlich, wonach sich infolge der Elektronenverteilung in längeren konjugierten Systemen der Unterschied zwischen der doppelten und der einfachen Kohlenstoffatombindung verwischt, z. B. in polaren Grenzformeln geschrieben:



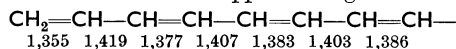
Weiteres siehe in dem Abschnitt über Polyene, Kap. II, S. 132.

¹ HENGSTENBERG, J., u. R. KUHN: Aus Röntgenaufnahmen von Polyenen folgt der obige C=C-Abstand. Z. Krist. **75**, 308 (1930). — WIERL, R.: Ann. Phys. **13**, 453 (1932) findet mittels der Elektronenstrahlmethode den C=C-Abstand im Äthylen und Allen zu $1,32 \pm 0,05 \text{ \AA}$. — PAULING, L., u. BROCKWAY: Am. Soc. **59**, 1223 (1937). — Die C_2-C_3 -Bindung hat demnach zu etwa 20% Doppelbindungscharakter.

² Für das Oktatetraen kann man folgende Abstände der C-Atome voraussagen:



und allgemein für eine Kette mit n Doppelbindungen:



Vgl. LENNARD-JONES u. C. A. COULSON: Trans. Faraday Soc. **35**, 811 (1935). — COULSON, C. A.: Proc. Roy. Soc. [London] A **169**, 413 (1939) — J. chem. Physics **7**, (Nov. 1939). — PENNEY, W. S.: Proc. Roy. Soc. [London] A **158**, 306 (1937).

³ Z. B. in der Reihe der Diphenylpolyene und beim Bixin, vgl. R. KUHN: in FREUDENBERG: Stereochemie, S. 915. Dort weiteres Schrifttum.

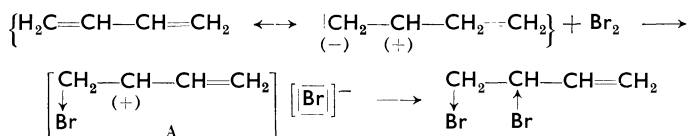
b) Das reaktive Verhalten.

α) **Additionsreaktionen.** Für das reaktive Verhalten der konjugierten Doppelbindungen ist die Tatsache von besonderer Bedeutung, daß in konjugierten Systemen ein Gewinn an Kopplungsenergie auftritt gegenüber Stoffen mit einer gleichen Zahl von isolierten Doppelbindungen, aber trotzdem im Endergebnis die einzelnen Bindungen in Di- und Polyenen schwächer sind als die der isolierten Doppelbindung. Man wird daher erwarten können, daß sich in einem Stoff mit zwei isolierten Doppelbindungen unter Umständen eine Verschiebung zur konjugierten Bindungsanordnung erreichen läßt, eine in der Tat häufig zu beobachtende Erscheinung¹. Andererseits muß ein konjugiertes System infolge der schwächeren Bindung der C-Atome aneinander in besonderem Maße reaktionsfähig sein.

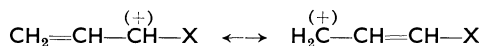
Die Mesomerie des Butadienmoleküls läßt neben einer 1,2- auch eine 1,4-Addition von Fremdmolekülen möglich erscheinen. Betrachten wir zunächst den einfachen Fall einer *Bromierung des Butadiens*:



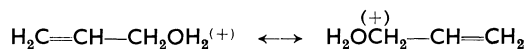
Wie bei den Äthylenen dargelegt wurde, kann man die sich in Lösung abspielenden Additionsreaktionen ungesättigter Verbindungen vielfach als Reaktionen polarer Grenzanordnungen auffassen. Wir hätten demnach beim Butadien den folgenden Reaktionsweg:



Das Kation A zeigt nun eine Besonderheit: Es enthält die Allylgruppierung $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{(+)}{\text{CH}}-\text{X}$. In diesem Allylion ist eine Mesomerie folgender Grenzanordnungen möglich:



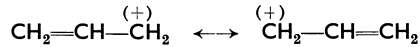
Da die betrachteten Reaktionen sich in Lösungen abspielen, wird man auch den Einfluß der Lösungsmittelmoleküle berücksichtigen müssen, insbesondere dann, wenn diese Moleküle einsame Elektronenpaare zur Verfügung stellen können. Nach der Ansicht von R. A. Ogg jr.² sind z. B. in wässriger Lösung keine Carbeniumkationen vorhanden, sondern hydratisierte Ionen, also beim Allylkation:



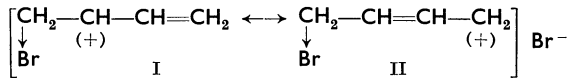
¹ Vgl. z. B. die Umlagerung Eugenol \rightarrow Isoeugenol u. ä.

² Ogg jr., R. A.: Am. Soc. **61**, 1946 (1939), vgl. auch Kap. I, S. 64.

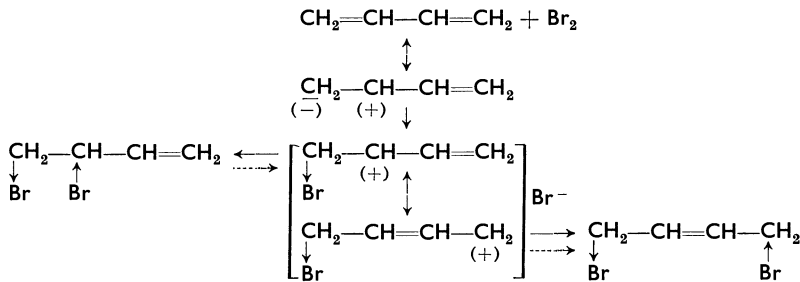
Um die Darstellung der Reaktionsabläufe möglichst einfach zu halten, verzichten wir auf die formelmäßige Wiedergabe der Lösungsmittel-effekte. Bei der hier angewandten Formulierung ist diese Einschränkung stets zu beachten. Die Mesomerie des Allylions selbst zeigt, daß hier eine völlig symmetrische Ladungsverteilung



vorhanden ist (Ausgleichsbestreben der π -Elektronen!)¹. Durch asymmetrische Substitution wird diese völlig symmetrische Ladungsverteilung gestört. Aber das Ausgleichsbestreben der π -Elektronen wird auch in diesen substituierten Allylionen vorhanden sein, so daß in unserem Falle das Kation folgende Mesomerie zeigt:



Das Bromanion kann sich mit seinem einsamen Elektronenpaar auch an die endständige Oktettlücke in II setzen. Im Endergebnis haben wir so eine 1,4-Addition vor uns. Das Bromierungsschema des Butadiens läßt sich daher in folgender Weise wiedergeben:



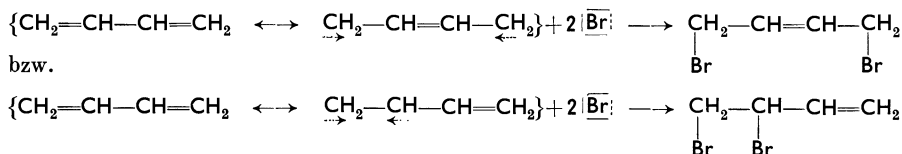
Schließlich kann das zunächst gebildete 1,2-Dibromid über das mesomere Ion in der mit punktierten Pfeilen angedeuteten Weise einen Übergang in das 1,4-Dibromid erleiden. Die Reaktionen beginnen mit der Ausbildung polarer Formen im Butadien und nehmen ihren Fortgang in 1,2- oder 1,4-Addition wegen der Mesomerie der intermediär entstehenden allylartigen Ionen. Der Arbeitsaufwand zur Heranbringung eines Br-Ions wird wegen der dabei gebildeten energetisch günstigen Elektronenordnung des Allylions relativ gering sein. Die beiden Additionsmöglichkeiten nach 1,2 oder 1,4 sind energetisch ziemlich gleich günstig. Hier werden weitere feinere Einflüsse eine Rolle spielen, wie Art des Reaktionsteilnehmers, des Lösungsmittels, der Temperatur usw.

Für den zweiten Reaktionsweg, 1,2 Addition \rightarrow Ionisation \rightarrow 1,4-Addition, wird die Leichtigkeit, das zweiständige Brom als Anion abzugeben, bestimmenden Einfluß haben. Daß Substituenten das Reaktionsbild weitgehend durch Beteiligung an der Mesomerie und ähn-

¹ Quantentheoretische Begründung dieser elektronentheoretischen Vorstellung siehe E. HÜCKEL: Z. El.Ch. **43**, 774 (1937).

lichem beeinflussen können, wird später an einigen Beispielen näher erläutert werden.

Außer dem eben geschilderten Reaktionsweg läßt sich ein „atomarer“ formulieren, der über „gelockerte“ Grenzformeln verläuft:

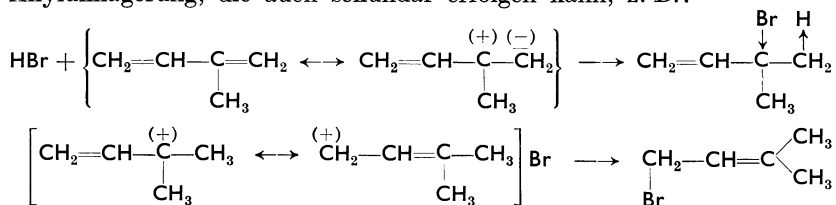


Dieser Reaktionsweg dürfte in nichtpolaren Lösungsmitteln und in der Gasphase erheblich mit hineinspielen. Es sei hier nochmals betont, daß *beide* Reaktionswege nur extreme Grenzfälle sind und in Wirklichkeit stets eine „Überlagerung“ beider stattfinden wird.

Die im voranstehenden gegebene Deutung des Bromierungsverlaufs des Butadiens befindet sich im Einklang mit dem Versuchsergebnis. Es entsteht überwiegend das 1,2-Additionsprodukt neben 1,4-Dibromaddukt¹. Jedoch kann sich das Verhältnis in verschiedenen Lösungsmitteln beträchtlich ändern².

	t	% 1,4
Hexan	-15	38 ³
Chloroform	-15	63
Schwefelkohlenstoff	-15	66
Essigsäure	4	70

Einwandfrei untersucht ist die Addition von Brom an das 1,4-Diphenylbutadien, die unter 1,2-Aufnahme des Halogens verläuft⁴. Eine primäre 1,4-Addition von Brom ist nirgends mit Sicherheit bekannt⁵. Auch Bromwasserstoff addiert sich an Diene in 1,2-Stellung⁶. Die häufig beobachteten 1,4-Additionsprodukte verdanken ihre Entstehung der Allylumlagerung, die auch sekundär erfolgen kann, z. B.:



Chlor wird von Butadien primär in 1,2- oder 1,4-Stellung addiert⁷, katalytisch erregter Wasserstoff in 1,2-Stellung aufgenommen. Erst

¹ THEILE, J.: A. **308**, 333 (1899).

² Über den Einfluß von Lösungsmittelmolekülen, die ein einsames Elektronenpaar zur Verfügung stellen können, siehe R. A. OGG jr.: Am. Soc. **61**, 1946 (1939).

³ FARMER, H., C. D. LAWRENCE u. J. F. THORPE: Soc. **1928**, 729 (und BURTON u. INGOLD: Soc. **1928**, 910). — INGOLD u. SHOPPEE: Soc. **1926**, 1477. — FARMER: Soc. **1929**, 172. — PREVOST: A. ch. (10) **10**, 113 (1928).

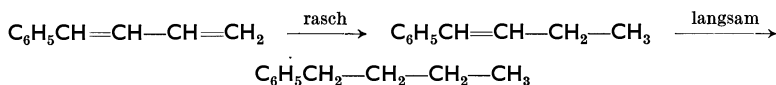
⁴ STRAUZ: B. **42**, 2866 (1909).

⁵ Die von THEILE beobachtete ausschließliche 1,4-Addition von Brom an Cyclopentadien schließt die Möglichkeit einer sekundären Umlagerung von 1,2 → 1,4 nicht sicher aus.

⁶ CLAISEN: J. pr. (2) **105**, 74 (1922).

⁷ MUSKAT, J. E., u. NORTHROP: Am. Soc. **52**, 4043 (1930).

dann erfolgt die vollständige Absättigung mit Wasserstoff. Vielfach kann man die beiden Reduktionsstufen nicht trennen, so daß neben unverändertem Ausgangsmaterial stets die völlig hydrierte Verbindung erhalten wird¹. In anderen Fällen, wie beim 1-Phenylbutadien, sind die Reaktionsgeschwindigkeiten der Hydrierung beider Doppelbindungen so verschieden, daß sich die beiden Reduktionsstufen präparativ leicht abtrennen lassen².



Die primäre 1,4-Addition tritt hingegen bei allen Reduktionen mit naszierendem Wasserstoff (z. B. Na + C₂H₅OH; Na, Hg + H₂O) ein. Auch Alkalimetalle addieren sich stets an den Enden des konjugierten Systems. Als Beispiele seien die 1,4-Addition von Alkalimetall an 1,4-Diphenylbutadien, die 1,6-Addition an 1,6-Diphenylhexatrien und die 1,10-Addition an das 1,10-Diphenyl-dekapentaen genannt³. Zu dem Typus der 1,4-Additionen gehören auch die sogenannten Dien-synthesen, auf die wir später zu sprechen kommen (vgl. S. 160).

Die unterschiedliche Reaktionsweise konjugierter Doppelbindungen gegen katalytisch erregten Wasserstoff (1,2-Addition) und gegen naszierenden Wasserstoff (1,4-Addition) läßt sich mit dem ähnlichen Verhalten der isolierten Doppelbindung in Beziehung setzen. Während jede isolierte Doppelbindung bei Anwendung genügend kräftiger Katalysatoren mit Wasserstoff abgesättigt werden kann, gelingt die Hydrierung mit naszierendem Wasserstoff nur in wenigen Fällen. Sie tritt dann in Erscheinung, wenn die Mesomerie in Richtung auf Grenzanordnungen mit entkoppelten oder nur lose gekoppelten Elektronen wie beim Tetraphenyläthylen⁴ gegeben ist. In diesen Fällen wird auch Alkalimetall addiert. Wegen des Zusammenhanges der Hydrierung mit naszierendem Wasserstoff (z. B. aus Na + C₂H₅OH) und den Metalladditionen ist es daher nicht überraschend, daß auch die Metalladditionen unter endständiger „Absättigung“ des konjugierten Bindungssystems verlaufen. Bezeichnenderweise findet die Addition auch anderer paramagnetischer Stoffe in 1,4-Stellung statt, wie die Aufnahme des Triphenylmethyls an das Dimethylbutadien lehrt⁵.

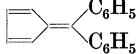
Aus diesen Tatsachen kann man folgenden Schluß ziehen: Bei der Addition von paramagnetischen Atomen oder Atomgruppen tritt eine

¹ Vgl. das einschlägige Schrifttum zitiert bei W. HÜCKEL: Grundlagen, S. 355ff. — Ferner VAVON: Bl. (4) **41**, 1253 (1927).

² MUSKAT u. KNAPP: B. **64**, 779 (1931). — Vgl. ferner E. H. FARMER, u. GALLEY: Soc. **1932**, 430 — Nature [London] **131**, 60 (1933).

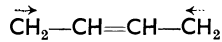
³ STRAUZ: A. **342**, 217 (1905). — KUHN, R.: Helv. **11**, 123 (1928).

⁴ Nach W. SCHLENK u. E. BERGMANN: A. **463**, 39 (1928); **479**, 42 (1930),

addieren auch Fulvene z. B. das Diphenylfulven  sehr glatt an der semicyclischen Doppelbindung Alkalimetalle, aber mit Halogenen findet keine Addition, sondern eine Substitution von Wasserstoffatomen des 5-Rings statt.

⁵ CONANT u. SCHEEP: Am. Soc. **53**, 1941 (1931).

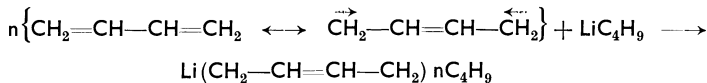
Verschiebung der Mesomerie des konjugierten Systems in Richtung auf **entkoppelte** Grenzanordnungen ein, z. B.:



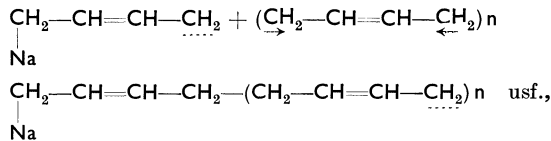
Da das π -Elektronensystem hier in dieser Richtung leichter verschieblich ist, werden konjugierte Systeme im Gegensatz zur isolierten Doppelbindung (Tetraphenyläthylen!) auch ohne Substitution durch Phenyle von naszierendem Wasserstoff hydriert.

β) Polymerisation. Entsprechend den beiden möglichen Reaktionswegen bei Additionsreaktionen kann man die Polymerisationen der konjugierten Systeme darstellen. Sie sind technisch äußerst wichtige Reaktionen, die z. B. vom Butadien ausgehend zum Buna-Kautschuk und anderen sehr wichtigen Kunststoffen führen.

Die durch Säuren oder Metallsalze bewirkte Polymerisation dürfte wie bei den Stoffen mit isolierten Doppelbindungen unter Ausbildung polarer Grenzanordnungen in gleicher Weise ihren Weg nehmen. Hingegen werden die mit Alkalimetallen oder Alkalimetallalkylen (z. B. LiC_4H_9) durchführbaren Polymerisationen über die für die Hydrierung mit naszierendem Wasserstoff wichtigen entkoppelten Grenzanordnungen verlaufen. Sie können dabei gemäß den Ausführungen von K. ZIEGLER¹ nach Art metallorganischer Synthesen sich vollziehen, wobei das Metall „durch die wachsende Kette hindurch wandert“,



bis eine andere sekundäre Reaktion zum Abbruch der Kette führt. Andererseits besteht aber die Möglichkeit des Auftretens wirklicher Radikalketten



worauf der mitunter beobachtete explosionsartige Verlauf der Alkalimetallpolymerisation der Diene schließen läßt. Für die technische Verwendung der Polymerisate ist es von besonderer Bedeutung, daß sich neben der Ausbildung großer langgestreckter Fadenmoleküle noch eine Querverbindung der langen Ketten, z. B. durch Vulkanisation des Rohkautschuks (S—S-Brücken an den Doppelbindungen), erreichen läßt. Erst diese Vernetzung der Makromoleküle in dreidimensionaler Richtung führt dann zur Bildung der technisch wichtigen, brauchbaren Kunststoffe².

¹ Zusammenfassende Darstellung K. ZIEGLER: *Ang. Ch.* **49**, 499 (1936).

² STAUDINGER, H.: *Die hochmolekularen organischen Verbindungen — Kautschuk und Cellulose.* Berlin: Julius Springer 1932. — MEYER-MARK: *Hochpolymere Chemie.* Leipzig: Akad. Verlagsges. 1940.

e) Polyene.

Systeme, die eine längere Folge konjugierter Doppelbindungen besitzen, heißen *Polyene*. Sie haben durch ihre Beziehungen zu wichtigen Naturstoffen besondere Bedeutung erlangt¹. Auf Grund der Betrachtungen von J. E. LENNARD-JONES, auf die schon S. 125 ff. hingewiesen wurde, ist es verständlich, daß von diesen Polyenen meist nur eine, selten zwei cis-trans-isomere Formen bekanntgeworden sind². Der Unterschied der beiden Atomabstände C—C und C=C ist in längeren Polyenkettten verwischt. Dafür spricht das magnetische Verhalten der Polyene, in denen vom Dien an aufwärts das der Doppelbindung zukommende paramagnetische Inkrement konstant bleibt³. Es sieht hiernach so aus, als ob die Einführung einer dritten, vierten usw. konjugierten Doppelbindung in das Diensystem wegen der Angleichung der beiden Atomabstände C—C und C=C gar keine Einführung einer neuen Doppelbindung mit dem ihr zukommenden paramagnetischen Inkrement darstellt. Die Reaktionsfähigkeit sowie die Farbigkeit der Polyene steigt dagegen mit wachsender Zahl der konjugierten Doppelbindungen. Dies ist verständlich, da mit steigender Zahl der Doppelbindungen auch die Zahl der formulierbaren Grenzformeln sehr stark wächst und so der Energieunterschied zwischen den verschiedenen angeregten Zuständen und dem Grundzustand sich sehr vermindert⁴. Verbindungen dieser langkettigen Polyene mit endständigen alicyclischen Ringen sowie Derivate mit Alkohol-, Ester-, Äther- und Säurefunktionen finden sich vielfach in der Natur als gelbe bis rote Farbstoffe, die sogenannten Lipochrome. Der Grundkohlenwasserstoff dieses Typus ist das in den Mohrrüben vorkommende Carotin C₄₀H₅₆.

¹ Synthesen von Polyenen siehe R. KUHN u. I. MICHEL: B. **71**, 1119 (1938). — KUHN, R., u. K. WALLENFELS: B. **71**, 1889 (1938).

² Lutein soll in drei isomeren Formen vorkommen, Zeaxanthin und Taraxanthin sogar in vier. ZECHMEISTER, L., L. v. CHOLNOKY u. A. POLGAR: B. **72**, 1678 (1939). — ZECHMEISTER u. P. TUZSON: B. **72**, 1340 (1939). — Für die räumliche Anordnung der Liganden an den einzelnen Doppelbindungen in Polyenen läßt sich auf Grund der bekannten Raumerfüllung der einzelnen Liganden abschätzen, daß die cis-Anordnung hier nur bei Doppelbindungen des Typus —CH—CR=CR'—CH— möglich sein wird, also bei Doppelbindungen, die von 2 CH-Gruppen flankiert sind. Die Möglichkeit zur cis-trans-Isomerisierung dürfte in der mittleren Doppelbindung des Carotinmoleküls liegen. Aus den Messungen der Intensität der Lichtabsorption von Lycopin und Neolycopin schließt

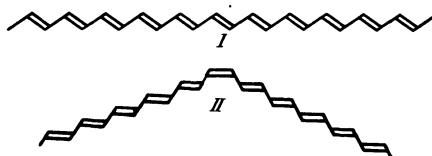
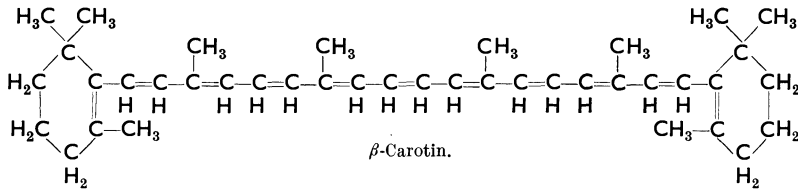


Abb. 30.

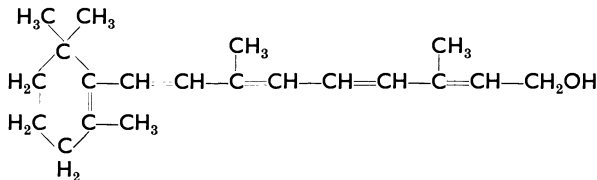
PAULING, daß Lycopin die gestreckte Konfiguration I, Neolycopin dagegen II besitzt. Proc. nat. Acad. Sci. USA. **25** (Nov. 1939).

³ MÜLLER, EUGEN, u. J. DAMMERAU: B. **70**, 2561 (1937).

⁴ Vgl. Kap. VI, S. 356.



Da die π -Elektronen in der Mitte einer langen Polyenkette praktisch entkoppelt sind und sie nicht „wissen“, ob sie mit dem linken oder rechten Nachbarn koppeln sollen, bricht das Molekül dort leicht auseinander¹. Dabei entsteht durch hydrolytische, fermentative Spaltung aus dem Carotin ein Wachstumsvitamin, das Vitamin A.



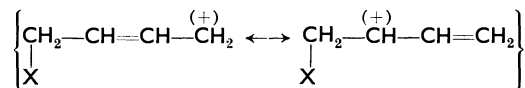
Dieses für das physiologische Geschehen äußerst wichtige Auseinanderbrechen in der Mitte des Carotinmoleküls, das Verschwinden der nach VAN'T HOFF möglichen zahlreichen cis-trans-Isomeren, die Erhöhung der Reaktionsfähigkeit und der Farbigkeit wird also letzten Endes durch die besondere Verteilung der π -Elektronen in dieser ununterbrochenen Folge von konjugierten Doppelbindungen bedingt².

Zusammenfassung. Zusammenfassend lassen sich die Reaktionen des konjugierten C=C—C=C-Bindungssystems wie folgt darstellen:

1, 2-Addition. Sie erfolgt über polare oder entkoppelte Grenzformeln (antiparallele Spins!) in der bei einer isolierten Doppelbindung üblichen Weise.

1, 4-Addition. Hier sind ebenfalls zwei Wege möglich:

1. Die Reaktion erfolgt wegen intermediärer Ausbildung eines mesomeriefähigen Allylkations in 1, 4-Stellung. Wegen der Mesomerie im Allylkation ist daneben auch eine 1, 2-Addition möglich.



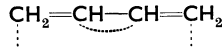
Schließlich können aus eben diesen Gründen Umlagerungen aus der 1, 2- in die 1, 4-Stellung und umgekehrt erfolgen.

2. Die Reaktion verläuft bei paramagnetischen Addenden aus einer Grenzanordnung mit entkoppelten Elektronen: $\overset{\rightarrow}{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\leftarrow}{\text{C}}\text{H}_2$.

¹ SCHMIDT, O.: Z. El.Ch. **43**, 857 (1937).

² Über die Elektronenstruktur einiger Polyene siehe G. W. WHELAND: C. **1938 I**, 4434.

Während die THIELESCHE Partialvalenzformel der konjugierten Systeme



wegen ihrer ausschließlichen Bevorzugung der 1,4-Addition bei diesen konjugierten Systemen versagen mußte, wird die elektronentheoretische Deutung des Bindungszustandes bzw. die Mesomerievorstellung den beobachteten Tatsachen weitgehend gerecht.

Das Bild von dem Bindungszustand und den möglichen Reaktionen konjugierter Systeme wird nun dadurch verwickelter, daß an dem konjugierten System nicht nur C=C-, sondern auch C=O, C=N- usw. Doppelbindungen teilnehmen können und weiterhin der Einfluß von Substituenten die Mesomerie in Richtung auf eine bestimmte Grenzformel hin mehr oder weniger ausgeprägt verschieben kann. Bevor wir die Besprechung der konjugierten Systeme des Typus C=C-C=O und ähnlicher fortsetzen, müssen wir erst das reaktive Verhalten der Carbonylgruppe (C=O) selbst im Sinn der Elektronentheorie näher kennenlernen.

B. Die Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung.

1. Die Carbonylgruppe in Aldehyden und Ketonen.

Infolge der unterschiedlichen Kernladungen von Kohlenstoff und Sauerstoff wird man bei der Carbonyldoppelbindung ein etwas anderes Verhalten als bei der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung erwarten können. Bei Carbonylverbindungen läßt sich daher schon für den freien und nicht erst für den reagierenden Zustand eine Mesomerie zwischen unpolaren und polaren Grenzformeln voraussehen:

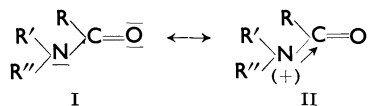


Die quantenmechanische Behandlung solcher Systeme, die außer Kohlenstoff noch ein davon verschiedenes Atom (O, S, N) an der Doppelbindung enthalten, ist bisher noch nicht ausgeführt worden. Die Schwierigkeiten in der Berechnung der Ladungsverteilung der π -Elektronen sind hier aus verschiedenen Gründen recht beträchtlich. Dagegen hat die aus chemischen Tatsachen abgeleitete Mesomerievorstellung auch hier zu erfolgreichen Aussagen über das reaktive Verhalten von Stoffen mit derartigen Bindungssystemen geführt.

a) Mesomerie der Carbonylgruppe.

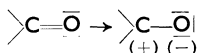
Die schon im freien Zustand entsprechend den obigen Formeln vorhandene Mesomerie der Carbonylgruppe wird insbesondere von der Natur der Substituenten R abhängig sein. Sind die Substituenten R gesättigte aliphatische Ketten, so ist ihr Einfluß auf die Mesomerie der Carbonylgruppe gering. Die Verhältnisse liegen dagegen anders, wenn die Substituenten ungesättigt sind und in Konjugation zur

C=O-Gruppe stehen¹. Solche Substituenten vermögen sich an der Mesomerie durch ihre π -Elektronen zu beteiligen, indem sie die bei der Polarisierung am C-Atom der C=O-Gruppe entstehende Oktettlücke auffüllen². So kann z. B. der Stickstoff einer NH_2 -Gruppe durch Anteilwerden seines einsamen Elektronenpaares in folgender Weise an der Mesomerie der CO-Gruppe teilnehmen:



Das gesamte Elektronensystem „verschmilzt“ deswegen zu einer Einheit, und es stellt sich eine Zwischenlage ein, die durch die übliche Formel I und die zwitterionische Formel II eingegrenzt wird. Das Ausmaß der elektromeren Verschiebung hängt von den sonstigen Substituenten ab. Diese Verlagerung der π -Elektronen ist stets vorhanden und kommt beispielsweise auch im *Dipolmoment* dieser Verbindungen zum Ausdruck³. Die für Carbonamide gemachten Ausführungen gelten sinngemäß auch für andere Substituenten, die π -Elektronen mitbringen (O, S, C=C).

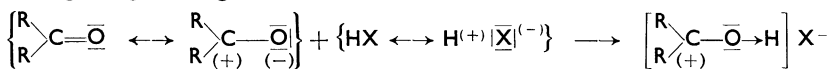
Aber auch im Fall der Carbonylgruppe erscheint weniger diese Polarisierung im Normalzustand als die mögliche Polarisierbarkeit (im TRAUTZschen Reaktionsknäuel) für das reaktive Verhalten von Stoffen mit C=O-Gruppen maßgebend. Zum Unterschied von den C=C-Doppelbindungen ist jedoch in unserm Fall die Richtung der Polarisierbarkeit von vornherein festgelegt („aufgerichtete“ Carbonylgruppe) infolge der verschiedenen Kernladungen der an der C=O-Doppelbindung beteiligten Atome.



Daher werden sich Atome oder Atomgruppen mit einsamen Elektronenpaaren, also auch Anionen, stets an den Kohlenstoff, Atome mit Elektronenlücken, Protonen oder Kationen an den Sauerstoff der C=O-Doppelbindung anlagern. Aber die Tendenz zur Einlagerung sowie die Beständigkeit der entstehenden Stoffe wird in weitestgehendem Maße von der Natur der Substituenten beeinflusst.

b) Additionsreaktionen.

Viele Additionsreaktionen lassen sich auf das Schema einer H ... X-Anlagerung in folgender Weise zurückführen:

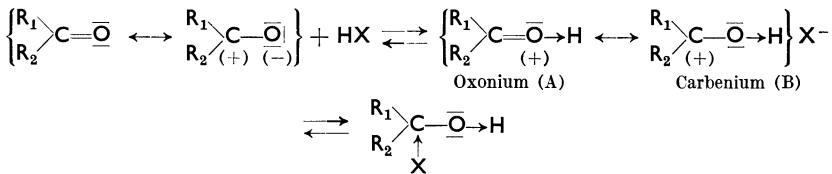


¹ Polarographische Untersuchungen mittels der Quecksilbertropfelektrode geben die Möglichkeit einer quantitativen Erfassung dieser Mesomerie; vgl. WINKEL u. PROSKE: B. **69**, 693, 1917 (1936). — Ebenso lassen sich Dipolmessungen geeigneter Verbindungen auswerten. MCKAY: C. **1935 I**, 2150. — PAULING, L., u. SHERMAN: J. chem. Physics **1**, 606 (1933). — Die Länge der C=O-Doppelbindung beträgt im Acetaldehyd $1,22 \pm 0,02 \text{ \AA}$.

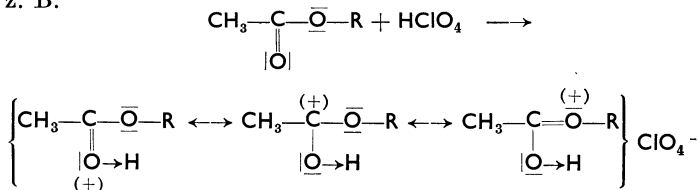
² MARSDEN u. SUTTON: Soc. **1936**, 1383.

³ KUMLER, W. D., u. C. W. PORTER: Am. Soc. **56**, 2549 (1934). — STEVENSON, D. P., H. D. BURNHAM u. V. SCHOMAKER: Am. Soc. **61**, 2922 (1939).

Die Elemente des Wassers werden zwar häufig unter *Hydratbildung*¹ leicht addiert, aber die Beständigkeit der Hydrate ist im allgemeinen sehr gering. Man kennt jedoch charakteristische Ausnahmen, in denen die gebildeten Hydrate sehr stabile Verbindungen darstellen, z. B. bei dem Chloral $\text{Cl}_3\text{CC} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array}$ oder dem Mesoxalsäureester $\text{ROOC}-\text{CO}-\text{COOR}$. Im Chloral wirken infolge der Anwesenheit mehrerer Schlüsselatome, drei Cl und ein O-Atom, verschiedene Effekte gegeneinander. Das C-Oktett der CO-Gruppe ist instabil, da an ihm ein elektronenaffines Atom (Sauerstoff) beteiligt ist. Andererseits wirken die Cl-Atome infolge des A-Effektes stabilisierend auf das C-Oktett der CO-Gruppe ein. Dieses Gegeneinanderwirken der beiden Effekte verringert sich durch Aufhebung der C=O-Doppelbindung. Man kann also schließen, daß in den Fällen, wo *neben* der Carbonylgruppe ein „desintegriertes“ instabiles Oktett vorhanden ist, die Carbonyldoppelbindung leicht unter Aufrichtung und Bildung stabiler Produkte reagieren wird². Für die Anlagerung von Alkoholen, die *Acetalbildung*, gilt das gleiche wie für die Wasseraddition. Die Bildung stabiler Acetale gelingt aber nicht nur bei Stoffen vom Typ des Chlorals, sondern läßt sich recht allgemein unter der katalytischen Wirkung von Säuren durchführen. Die Wirkung der Säuren besteht zunächst darin, daß sich einlagerungsfähige Kationen ausbilden.



Es entsteht intermediär ein Kation, das mesomer zwischen der Oxonium-(A) und der Carbenium-Anordnung (B) ist. Im allgemeinen liegt das Gleichgewicht ebenso wie bei der Hydratisierung sehr zugunsten der Komponenten. Gelegentlich sind jedoch auch hier Komplexverbindungen isoliert worden³, deren Beständigkeit ihre Ursache zum Teil in der Möglichkeit zur internen Auffüllung des C-Elektronensextetts besitzt, z. B.

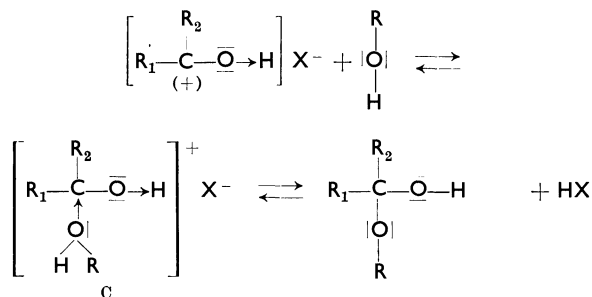


¹ Mit H_2^{18}O wird bei Aldehyden und Ketonen der Sauerstoff vermutlich über Hydratbildung ausgetauscht, jedoch ist bei den Ketonen die Austauschgeschwindigkeit wesentlich geringer. H^+ - und OH^- -Ionen wirken katalytisch. Der an sich wahrscheinliche Zusammenhang zwischen der Austauschgeschwindigkeit und der Geschwindigkeit der Hydratisierung der Carbonylgruppe ist noch ungeklärt. — UREY, H. C., u. Mitarb.: *Am. Soc.* **60**, 679 (1938).

² Vgl. F. ARNDT u. B. EISTERT: *B.* **68**, 196/97 (1935).

³ HANTZSCH, A., u. LANGBEIN: *Z. anorg. allg. Chem.* **204**, 193 (1932).

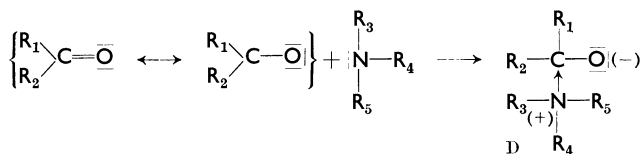
Bei der Acetalbildung lagert sich in das entstehende Carbeniumkation (B) ein einsames Elektronenpaar des Alkoholsauerstoffs ein:



Schließlich zerfällt das Säureaddukt (C) des Acetals unter Abspaltung der Säure und Bildung des Acetals (hier Halbacetal)¹. Auf die Bedeutung dieses Reaktionsablaufs für die Veresterung und Verseifung unter der Wirkung von Säuren kommen wir weiter unten (S. 148) zu sprechen.

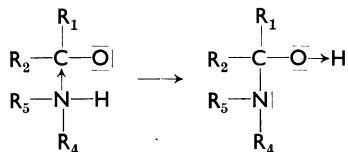
Während diese Reaktionen auf der Anlagerung eines Protons an das einsame Elektronenpaar des Sauerstoffs beruhen, kennt man auch eine Reihe anderer Reaktionen, bei denen ohne Mitwirkung von Säuren Einlagerungen von Verbindungen mit einsamen Elektronenpaaren in die C-Oktettlücke der „aufgerichteten“ Carbonylgruppe erfolgen.

So findet die Anlagerung *stickstoffhaltiger Verbindungen* an die Carbonylgruppe über die einsamen Elektronenpaare des Stickstoffs statt.



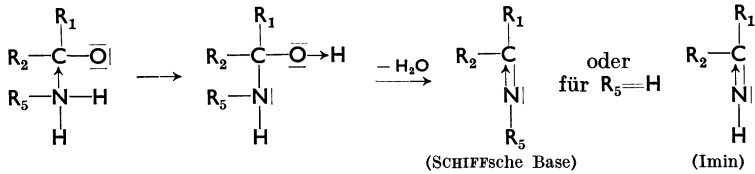
Die Substituenten am Stickstoff bestimmen den weiteren Reaktionsverlauf. Handelt es sich um ein tertiäres Amin ($\text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5 \neq \text{H}$), so bleibt das Addukt (D) unverändert, es erfolgt nur die Ausbildung eines Zwitterions. Im Falle der Addition von NH_3 , NH_2R oder $\text{NH}(\text{R})_2$ findet eine Wanderung des Protons vom N- zum O-Atom statt. Beim sekundären Amin sind keine weiteren Reaktionsmöglichkeiten gegeben, während beim primären Amin und beim Ammoniak unter Wasserabspaltung SCHIFFSCHE Basen oder Imine gebildet werden, wie aus folgender Formulierung ersichtlich ist:

a) sekundäres Amin: $\text{R}_3 = \text{H}, \text{R}_4, \text{R}_5 \neq \text{H}$



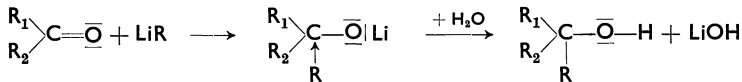
¹ Gleichermaßen ist die Bildung der Mercaptale u. ä. zu denken.

b) primäres Amin bzw. Ammoniak: $R_3, R_4 = H, R_5 \neq H$ oder $R_3, R_4, R_5 = H$:

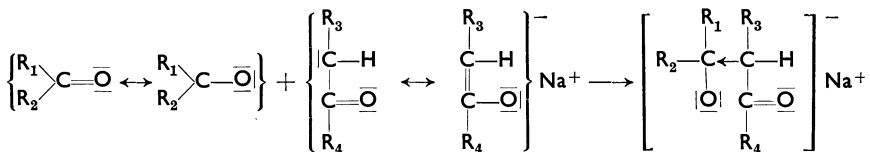


Die Addition anderer N-Verbindungen, z. B. von NH_2OH oder NH_2NH_2 , ist gleichermaßen zu formulieren.

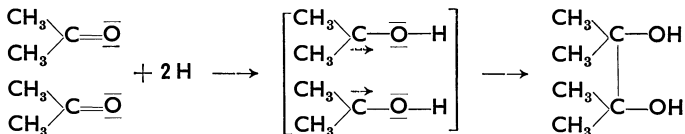
Bei der Addition *metallorganischer Verbindungen* an die Carbonylgruppe tritt das Alkyl- oder Aryl-Anion in die C-Oktettlücke unter Bildung einer neuen C-C-Atombindung ein, z. B.:



In der gleichen Weise verlaufen die unter dem Einfluß von Alkalien bzw. Alkalimetallen stattfindenden Aldol- und Acyloinkondensationen. Die Aldolkondensation:



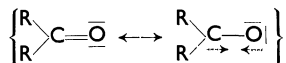
stellt eine der wichtigsten Reaktionen der Carbonylgruppe dar, die sie mit dem „beweglichen Wasserstoff“ zahlreicher Verbindungen eingeht. Wir kommen hierauf in dem Kapitel über Tautomerie ausführlich zurück (vgl. S. 305). Wichtig sind auch die Reaktionen der Carbonylgruppe mit *katalytisch erregtem* und mit *nascierendem Wasserstoff*. Aldehyde und Ketone lassen sich so in die entsprechenden Alkohole überführen. Interessant ist die bei der Reduktion der C=O-Gruppe der Ketone zum Ausdruck kommende verschiedenartige Wirkung der genannten Wasserstoffquellen¹. Während mit katalytisch erregtem Wasserstoff lediglich Reduktion zum entsprechenden Alkohol eintritt, verläuft die Reduktion mit nascierendem Wasserstoff unter Pinakonbildung:



Der Unterschied im Reaktionsverlauf der beiden Hydrierungsmittel wird in der gleichen Richtung wie bei der Hydrierung der C=C-Doppel-

¹ Über die enzymatische Hydrierung ungesättigter Verbindungen siehe z. B. F. S. FISCHER: A. 529, 87 (1937), sowie L. MAMOLI: B. 72, 1863 (1939). — Zusammenfassende Darstellung: FISCHER, F. S.: Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe, S. 30. Wien: Verlag Julius Springer 1939.

bindung zu suchen sein, d. h. die Pinakonbildung verläuft nicht über die polaren, sondern über die entkoppelten Grenzanordnungen. Einen weiteren Hinweis dafür, daß die Reduktion mit naszierendem Wasserstoff an „entkoppelten“ Grenzanordnungen stattfindet,

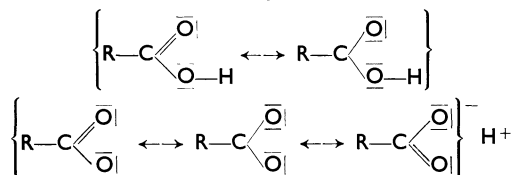


werden wir bei den Metallketylen kennenlernen (Kap. IV, S. 285). Dort wird auch der zur Pinakonbildung führende Reaktionsweg näher besprochen.

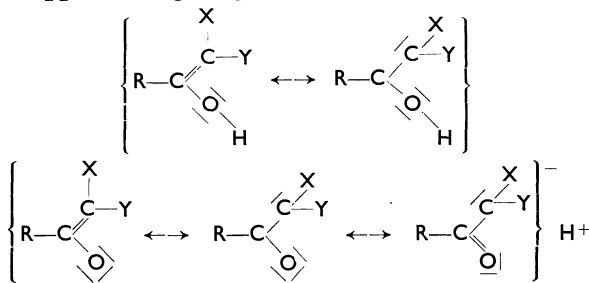
2. Die Carbonylgruppe in Carbonsäuren und ihren Derivaten.

a) Mesomerie und Acidität der Carbonsäuren.

Ein besonderes Verhalten zeigt die Carbonylgruppe in solchen Fällen, in denen sie in Form einer *Carboxylgruppe* (COOH) oder in ihren Derivaten vorliegt. Eingang war schon darauf hingewiesen worden, daß die Elektronen der OH-Gruppe sich an der Mesomerie des Carboxyls beteiligen können. Sie wird insbesondere dann eine symmetrischere Ladungsverteilung verursachen, wenn das Proton sich von dem sehr stark elektronenaffinen Sauerstoff getrennt hat¹.



Die an sich schon in der COOH-Gruppe infolge des A-Effektes vorhandene Fähigkeit zur Abdissoziation eines Protons wird durch die π -Elektronen der C=O-Doppelbindung verstärkt. Carbonsäuren sind daher, wie schon ihr Name besagt, Säuren. Eine ähnliche Gruppierung ist auch in den Verbindungen vorhanden, die statt der C=O eine C=C-Doppelbindung tragen, den Enolen und Phenolen.



¹ Ein Austausch des ¹⁶O-Atoms gegen ¹⁸O tritt bei den Carbonsäuren (auch bei Salzen, Säureamiden und Estern) in H₂¹⁸O im allgemeinen bei Zimmertemperatur nicht ein. Läßt sich aber wie in der Benzoesäure, Bernsteinsäure oder Fumarsäure ein Austausch nachweisen, dann sind die beiden O-Atome der COOH-Gruppe nicht unterscheidbar, sie sind gleichberechtigt. Falls der Austausch — vermutlich über eine ortho-Säure — zustande kommt, umfaßt er demnach beide O-Atome. — UREY, H. C.: Am. Soc. **60**, 679 (1938).

Da jedoch infolge der Beteiligung einer C=C- statt einer C=O-Doppelbindung keine derart symmetrische Mesomerie erfolgen kann, wird die Acidität der Enole und Phenole geringer als die der Carbonsäuren sein. Sie läßt sich aber ebenso wie die der Carbonsäuren durch Einführung geeigneter Substituenten steigern.

b) Acidität und Substituenteneinfluß.

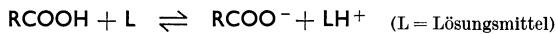
Ein Beispiel der Aciditätssteigerung durch Substituenteneinfluß sei für die Carbonsäuren gegeben (vgl. hierzu Kap. I, S. 67).

Die Einführung von Halogen in Fettsäuren bewirkt, wie schon DUMAS 1839 erkannte, keine grundlegende Änderung des Verbindungstypus. Die halogenierten Fettsäuren zeigen aber eine beträchtliche Änderung in der Acidität. Als Beispiel dienen die in der folgenden Tabelle 9 zusammengestellten Dissoziationskonstanten substituierter aliphatischer Säuren, die einen großen Einfluß der Natur und der Lage der Substituenten auf die Stärke der Säuren erkennen lassen.

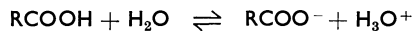
Tabelle 9.

Ameisensäure, 18°	2,05 · 10 ⁻²	Monochloressigsäure	1,55 · 10 ⁻³
Essigsäure, 25°	1,86 · 10 ⁻³	Dichloressigsäure	5,14 · 10 ⁻²
n-Buttersäure, 25°	1,53 · 10 ⁻³	Trichloressigsäure, 18°	1,50 · 10 ⁻¹
Isobuttersäure, 25°	1,48 · 10 ⁻³	Cyanessigsäure	3,7 · 10 ⁻³
Milchsäure, 25°	1,55 · 10 ⁻²	Rhdanessigsäure	2,65 · 10 ⁻³
β-Oxy-propionsäure	0,311 · 10 ⁻⁴		

Allgemein gilt für die Dissoziation der Säuren die Beziehung:



und z. B. für L = Wasser



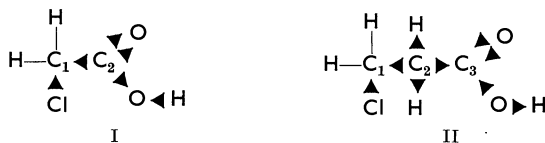
Eine Säure wird demnach um so stärker sein, je leichter sie aus ihrem Molekülverband das Proton entläßt, je lockerer das Proton gebunden ist. Die Einführung von elektronenaffinen Substituenten, wie z. B. von Chloratomen, in das Molekül einer Fettsäure bewirkt, wie früher (Kap. I) erläutert wurde, eine „Desintegrierung“ des Oktetts desjenigen C-Atoms, an welchem die Substitution erfolgt ist. Dieses C-Atom erscheint also „positiver“ als es in der unsubstituierten Fettsäure ist. Auf die Beweglichkeit des Protons der Carboxylgruppe wirkt sich der Eintritt des Substituenten in zweierlei Richtung aus:

a) Das positiver gewordene Kohlenstoffatom übt einen elektrostatischen „Feld-Effekt“ (F-Effekt) im Sinne von KOSSEL¹ und ARNDT² auf das (gleichfalls positive) Proton aus, wirkt also in *jedem* Falle, ganz unabhängig von dem Ort der Substitution, protonlockernd. Der F-Effekt ist am stärksten bei Substitution in α-Stellung und klingt mit zunehmender Entfernung rasch ab.

b) Die Desintegrierung des Oktetts des Cl-substituierten C-Atoms wirkt sich auf das *gesamte Bindungssystem* der Fettsäuremolekel

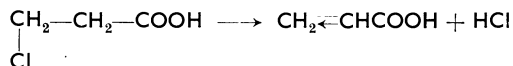
¹ KOSSEL, W.: Z. El.Ch. **26**, 314 (1920). ² ARNDT, F.: Z. El.Ch. **26**, 308 (1920).

störend aus, und zwar ließ sich experimentell belegen¹, daß diese Störung des Elektronensystems in einer abwechselnden Stabilisierung und Lockerung der Atom-Oktetts beruht: *Alternierender* oder *A-Effekt*.

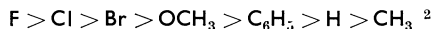


Man sieht, daß der A-Effekt dem F-Effekt *entgegenwirkt*, wenn der elektronenaffine Substituent in α -Stellung zur COOH-Gruppe steht (bzw. in γ -Stellung) (I), daß er aber in β - (und δ -) Stellung den F-Effekt *verstärkt* (II) (vgl. hierzu Kap. I, S. 67/68).

Da übrigens in II die H-Atome am C_2 einen Elektronenabzug seitens C_1 und C_3 erleiden, ist ein Proton leicht ablösbar. Es tritt verhältnismäßig leicht mit einem Cl-Anion am C_1 als HCl unter Acrylsäurebildung aus:



Aus den Werten der Dissoziationskonstanten substituierter Essigsäuren hat man die folgende Reihe elektronenanziehender Atome oder Atomgruppen aufgestellt:



Mit der Aufstellung dieser Reihen muß man aber sehr vorsichtig sein; denn aus den oben angeführten Gründen liefern diese Reihen nur eine Überlagerung der Einzeleffekte, bei I z. B. $\text{F} - \text{A}$, bei II: $\text{F} + \text{A}$! Eine Extrapolation³ ist ebenfalls nicht möglich, da der F-Effekt in II gegenüber I mehr geschwächt wird als der A-Effekt. Außerdem spielen elektromeriefähige Substituenten in α -Stellung noch mit ihrem E-Effekt in die Carboxylgruppe hinein. Aus der experimentell gefundenen Tatsache, daß α -Chlorbuttersäure eine wesentlich stärkere Säure als β - oder γ -Chlorbuttersäure ist, geht nur hervor, daß der F-Effekt wesentlich größer als der A-Effekt in gesättigten Verbindungen sein muß. Mit zunehmender Entfernung des „Schlüsselatoms“ (hier Cl) von dem Carboxylproton klingt der F-Effekt sehr rasch ab.

Buttersäure	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$0,155 \cdot 10^{-4}$
α -Chlorbuttersäure	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHClCOOH}$	$14,0 \cdot 10^{-4}$
β -Chlorbuttersäure	$\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{COOH}$	$0,89 \cdot 10^{-4}$
γ -Chlorbuttersäure	$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$0,26 \cdot 10^{-4}$

Da die Fähigkeit bzw. Neigung der einzelnen Atome zur Aufnahme oder zur Abstoßung der Elektronen auch im Dipolmoment der Ver-

¹ ARNDT, F., u. B. EISTERT: B. **68**, 194 (1935).

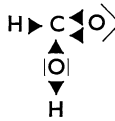
² Siehe H. B. WATSON: Modern Theories of Organic Chemistry. Oxford: Clarendon Press 1937.

³ Zur Zeit gibt es noch keine exakte Methode, die eine Abschätzung der Größe des F- und A-Effektes in substituierten gesättigten Verbindungen gestattet.

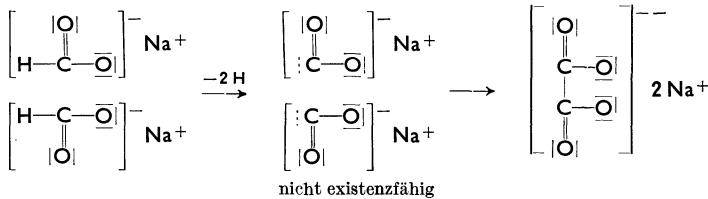
bindungen zum Ausdruck kommen muß, ist ein Zusammenhang zwischen der Dissoziationskonstante und dem Dipolmoment entsprechend substituierter Methane zu erwarten. Dies ist, wie hier nicht näher ausgeführt werden kann, in der Tat der Fall, wengleich auch diese Ergebnisse sehr kritisch behandelt werden müssen¹.

Insgesamt wird die Acidität der Carbonsäuren durch die Mesomerie der Carboxylgruppe beherrscht, die sich durch Überlagerung der induktiven Effekte der Substituenten in weitem Maße ändern kann.

Als ein Beispiel dafür, daß das *Anfangsglied einer homologen Reihe* meist Besonderheiten im chemischen Verhalten gegenüber der ganzen Gruppe der anderen homologen Verbindungen zeigt, diene die Besprechung der Ameisensäure HCOOH^2 . In ihrem Molekül ist infolge des induktiven A-Effekts der Schlüsselatome (O-Atome) das am C befindliche H-Atom nicht als Proton ablösbar. Es ist daher z. B. nicht gegen Deuterium austauschbar, ebensowenig wie etwa die Ester der



Ameisensäure einen sauren Charakter besitzen. Dieses H-Atom ist im Gegenteil unter Mitnahme eines Elektrons, also als *Atom*, aus dem Molekülverband entfernbare, wie die bekannte Bildung der Oxalsäure aus ameisen-sauren Salzen lehrt. Das gesamte C-Oktett ist durch die Schlüsselatome „gelockert“, instabil geworden.



Im übrigen ist wegen dieser lockernden Wirkung der Schlüsselatome auch die mittlere C—C-Bindung in der Oxalsäure selbst leicht spaltbar (vgl. das ähnliche Verhalten des Chlorals, in dem der elektronenaffinere Teil das Molekül als Anion verläßt. Bei der Oxalsäure sind aber beide Teile gleich und daher auch gleich-elektronenaffin). Diese Deutung des Induktionseffektes als A-Effekt läßt demnach die Oxalsäurebildung aus Ameisensäure verständlich werden, eine Reaktion, die, wie schon gesagt, nur hier möglich ist und die Sonderstellung des ersten Gliedes einer homologen Reihe zu erkennen gibt.

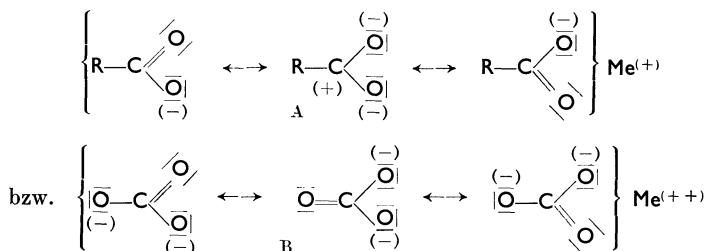
c) Mesomerie der carbonsauren Salze, Ester, Amide und Aminosäuren.

Wir wenden uns nun den Verhältnissen zu, die infolge der Mesomerie der Carboxylgruppe in den *Salzen der Carbonsäuren* vorhanden sind.

¹ WATSON, H. B., u. Mitarb.: Soc. **1933**, 894; **1936**, 438. — Chem. and Ind. **54**, 735 (1935).

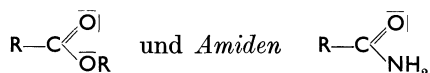
² Vgl. ARNDT u. EISTERT: B. **68**, 194 (1935).

Für carbonsaure Salze oder Metallcarbonate führt die Mesomerie zu Grenzanordnungen, die symmetrisch zueinander sind (Resonanz!).



Diese symmetrische Mesomerie hat zunächst die Folge, daß die Abstände der C=O- und C—O-Bindungen in diesen Anionen sich angleichen¹. Das bestätigt die Röntgenanalyse². Der Abstand >C=O in einer normalen Carbonylgruppe beträgt 1,22 Å, der C—O-Abstand im Äther 1,43 Å, wohingegen im Carbonat- und Formiatanion (Formel A: R=H und Formel B) die C—O-Abstände 1,31 bzw. 1,29 Å betragen. Sie sind infolge der Mesomerie kleiner als die Mittelwerte der Atomabstände einer von einer C=O und ein bzw. zwei C—O-Bindungen. Eine Reihe weiterer Beobachtungen, z. B. die des Ramaneffekts, deuten ebenfalls auf das Vorliegen solcher Verhältnisse hin³.

Auch in den *Estern*



ist eine gewisse Annäherung der beiden Entfernungstypen infolge der Mesomerie vorhanden⁴. Hier führt die Mesomerie zur Ausbildung eines Elektronensystems, das ähnlich dem der durch H-Wanderung entstehenden Iminoforn ist.



Daher kann man aus Ultraviolettabsorptionsspektren, die nur die Lage des Elektronensystems, nicht aber die der H-Kerne angeben, zumindest nicht ohne besondere Vorsicht Schlüsse auf die *Atomreihenfolge* der untersuchten Verbindungen ziehen⁵.

¹ Die Angleichung dieser Abstände wurde bereits aus der Koordinationslehre gefolgert, vgl. HANTZSCH, A.: B. **50**, 1443 (1917). — MADELUNG, W.: A. **427**, 35 (1922) — Z. El.Ch. **37**, 204 (1931).

² W. L. BRAGG: Z. anorg. allg. Chem. **90**, 246 (1914). — PAULING, L.: Proc. nat. Acad. Sci. USA. **18**, 293 (1932).

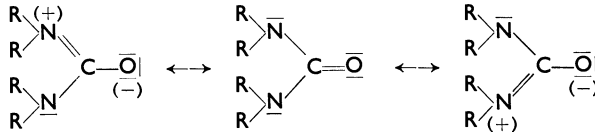
³ Vgl. hierzu die Arbeiten von KOHLRAUSCH: B. **66**, 1, 1355 (1933); **67**, 1465 (1934).

⁴ Bestätigung durch den Ramaneffekt. REITZ u. WAGNER: Ph. Ch. (B) **43**, 339 (1939).

⁵ ARNDT u. SCHOLZ: A. **510**, 64 (1934). — Ferner F. ARNDT u. B. EISTERT: B. **71**, 2040 (1938); **72**, 202 (1939). — JENSEN: J. pr. **151**, 177 (1938). — H. BILTZ: B. **72**, 807 (1939). — LEY u. SPECKER: B. **72**, 192, 201 (1939).

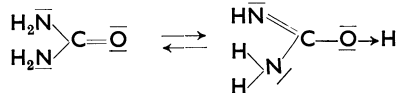
Aus diesem Grunde hat man die Folgerungen, die HANTZSCH¹ aus seinen Messungen auf die Konstitution der einfachen Säureamide zog, ebenso mit Recht bestritten wie auch die in letzter Zeit von FROMHERZ¹ mitgeteilten Ansichten über die Konstitution der Harnsäure.

Sind zwei N-Atome mit der Carbonylgruppe wie in den *Harnstoffen* verbunden, so wird die Mesomerie verstärkt und kann bei symmetrischen Verbindungen eine wahre „Resonanz“ werden².



Dipolmessungen sowie magnetische Untersuchungen bestätigen das Vorhandensein dieser Mesomerie³.

Daneben ist in allerdings nur geringer Menge die „tautomere“ Form, der Isoharnstoff, im Gleichgewicht vorhanden.



Aminosäuren ($\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{COOH}$) bilden infolge der gleichzeitigen Anwesenheit einer basischen und einer sauren Gruppe innere Salze und müssen daher in wässriger Lösung als Zwitterionen $\text{H}_3\text{N}^+(\text{R})-\text{COO}^-$ vorliegen. Die ausgeprägte Unsymmetrie der Ladungsverteilung ruft nach den Untersuchungen von I. HAUSSER⁴ und R. KUHN⁵ eine beträchtliche Erhöhung der Dielektrizitätskonstante des Wassers oder eines anderen Lösungsmittels hervor. Dieser Befund bestätigt somit die Zwitterionenformel der Aminosäuren. Eine Aminosäure kann aber unter bestimmten Bedingungen auch als echte Aminocarbonsäure vorliegen. Nach der BJERRUMschen Theorie hängt dies von der Größe der Basen- und Säuredissoziationskonstante ab; denn das Produkt aus $\text{H}^+ \cdot \text{OH}^-$ muß immer konstant und gleich $1,1 \cdot 10^{-14}$ (25°) sein. Treten aus irgendwelchen Gründen mehr Ionen auf, so müssen sie sich sofort zu undissoziiertem H_2O vereinigen. Es ist daher erforderlich, Stoffe herzustellen, deren basische Amino- und saure Carboxylgruppe ein Ionenprodukt von annähernd 10^{-14} geben. Nach Versuchen von R. KUHN⁶, I. HAUSSER und R. BRYDOWNA ist dies bei der Damasceninsäure weitgehend der

¹ Siehe dazu A. HANTZSCH: B. **64**, 661 (1931). — FROMHERZ, H., u. A. HARTMANN: B. **69**, 2420 (1936).

² ARNDT, F.: B. **63**, 2965 (1930). — EISTERT, B.: B. **71**, 2040 (1938).

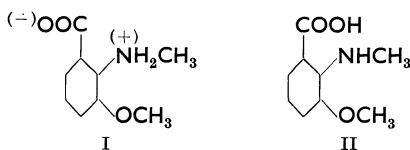
³ EBERT, L.: B. **64**, 679 (1931). — KUMLER u. PORTER: Am. Soc. **56**, 2549 (1934). — Ferner magnetische Untersuchungen A. CLOW: Trans. Faraday Soc. **33**, 381 (1937).

⁴ HAUSSER, I.: S.-B. Heidelberger Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl. **1935**, 6. Abh.

⁵ KUHN, R., u. F. GIRAL: B. **68**, 387 (1935).

⁶ KUHN, R.: B. **68**, 2386 (1935).

Fall. Die Säure liegt in wässriger Lösung ganz überwiegend als Zwitterion I, in organischen Lösungsmitteln dagegen als echte Amino-carbonsäure II vor¹.



In den Aminosäuren $\text{H}_3\text{N}^+(\text{R})\text{COO}^-$ verursacht die Mesomerie eine Angleichung der beiden C—O-Abstände, wie aus den Untersuchungen von ALBRECHT und COREY² am krystallisierten Glykokoll hervorgeht. Der Abstand der C—N-Atome ist aus noch unbekanntem Gründen kleiner als in einer normalen C—N-Atombindung (1,47 Å). Im Zusammenhang mit diesen Ergebnissen und der Räumordnung des Diketopiperazins entwirft COREY³ ein vorläufiges Bild der Struktur ausgedehnter Polypeptidketten, wie sie in faserförmigen Eiweißstoffen vorliegen können. Die Kettenlänge für einen Aminosäurerest beträgt 3,67 Å, während bisher nur Werte von 3,2 bis 3,5 Å gefunden worden sind.

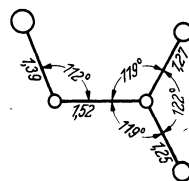


Abb. 31. Konfiguration des Glykokolls nach ALBRECHT und COREY.

(+)
Abstand $\text{H}_3\text{N}^+\text{—C}$ 1,39 Å;
C—C Abstand 1,52 Å und
C—O (—) Abstand 1,27
bzw. 1,25 Å.

d) H-Brücken.

Bevor wir das reaktive Verhalten von Stoffen mit Carbonylgruppen weiter verfolgen, sei einer besonderen Erscheinung in der Reihe der Carbonsäuren gedacht, die wir auf vielen anderen Gebieten wiederfinden werden.

Die Carbonsäuren liegen in flüssigem und gelöstem sowie in gasförmigem Zustand — hier bei nicht zu hohen Temperaturen — nicht in monomerer, sondern in dimerer Form vor. Die Ursache hierfür ist in der Ausbildung von dimolekularen Aggregaten durch H-Brücken zu sehen.

Was versteht man unter H-Brücken? Aus Molekulargewichtsbestimmungen sowie Verteilungskoeffizienten ist die Tatsache bekannt, daß Wasser, Alkohole, Enole, Phenole, Amide sich zu größeren Gebilden assoziieren und Carbonsäuren sich dimerisieren. Da Äther, Enoläther, Phenoläther und Carbonsäureester diese Assoziation nicht zeigen, muß sie auf der Anwesenheit der H-Atome in den betreffenden Verbindungen beruhen.

Von LATIMER und RODEBUSH⁴ wurde die Ansicht geäußert, daß der

¹ Methylierung von Aminosäuren mit Diazomethan vgl. Kap. III, S. 228.

² ALBRECHT u. COREY: Am. Soc. **61**, 1087 (1939).

³ Vgl. L. PAULING in Fortschritte der Chemie organ. Naturstoffe, 3. Band. Wien: Julius Springer 1939. — Über natürliche organische Riesenmoleküle vgl. K. FREUDENBERG: Naturwiss. **27**, 17 (1939).

⁴ LATIMER, M., u. H. RODEBUSH: Am. Soc. **42**, 1430 (1920). — MADELUNG, W.: A. **427**, 76 (1922).

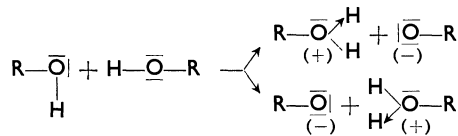
H-Kern nicht nur ein, sondern insgesamt zwei Elektronenpaare von zwei verschiedenen Atomen um sich versammeln könnte. Der Wasserstoff wäre demnach in diesen Verbindungen 2-bindig, die Atome sind durch eine H-Brücke (hydrogen-bond) miteinander verbunden, z. B.¹:



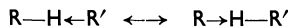
oder vereinfacht geschrieben:



Denkt man sich etwa bei den Alkoholen die Hereinnahme eines H-Atoms bis zur vollständigen Atombindung, also bis zur Oxoniumsalzbildung, fortgesetzt, dann erhält man folgende Grenzanordnungen:



In diesem sehr vereinfachten Schema kann man die beiden möglichen Anordnungen als Grenzformeln einer quantenmechanischen „Resonanz“ ansehen und so das Problem auch theoretisch-physikalisch begründen². Es ist also kein wirklich 2-bindiger Wasserstoff vorhanden, sondern das Ganze als ein *Mesomeriephänomen* eigener Art zu betrachten. Durch die Herstellung einer solchen Mesomerie wird die zur Stabilisierung der H-Brücke notwendige Energie geliefert. Formelmäßig kann man daher die mesomeren Grenzanordnungen folgendermaßen darstellen:



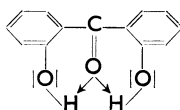
Dieses H-Bindungsphänomen ist im Falle des Wassers, der Alkohole, grundsätzlich aller Hydroxylverbindungen nicht auf zwei Moleküle beschränkt, sondern kann sich über viele Moleküle erstrecken.

Aus den angeführten Beispielen geht hervor, daß die Voraussetzung zur Ausbildung der H-Brücke nur dann gegeben ist, wenn die H-Verbindung in Wechselwirkung mit einem *einsamen* Elektronenpaar des Atoms eines anderen Moleküls treten kann. Besitzt das andere Molekül keine solchen Atome, dann tritt die H-Brückenbildung nicht ein. Insbesondere der Sauerstoff hat die ausgeprägte Neigung zur Abgabe eines

¹ Vgl. hierzu die ausführlichen Darstellungen von B. EISTERT: Buch, S. 165 und K. KUNZ: Ang. Ch. **52**, 436 (1939). Dort weitere Zusammenstellung des einschlägigen Schrifttums. — Ferner HUGGINS: J. org. Chemistry **1**, 407 (1937) — Nature [London] **139**, 550 (1938). — ERRERA: Helv. **20**, 1373 (1937). — LASSETRE: Chem. Rev. **20**, 259 (1937), The hydrogen Bond and Association. — ROBERTSON, I. M.: Sci. Progr. **33**, Nr. 132 (1939).

² Vgl. L. PAULING: The Nature of the Chemical Bond. Cornell Univ. Press. 1939.

seiner beiden einsamen Elektronenpaare an H-Atome, wie z. B. die Existenz der beiden H-Brücken im o, o'-Dioxybenzophenon zeigt:



Unter Berücksichtigung der möglichen Ausbildung von H-Brücken wird auch die „Dimerisation“ von Carbonsäuren verständlich¹. In den beiden Grenzanordnungen:



ermöglichen die H-Brücken in dem annähernd ebenen Ring die Herstellung einer neuen Mesomerie, eines inneren Bindungsausgleichs, der dem für das Carboxylat-anion möglichen Bindungszustand entspricht. Der Gewinn an Mesomerie-Energie ist hier die wichtige Ursache der „Dimerisation“ der Carbonsäuren.

Für den Nachweis dieser H-Brücken in Alkoholen, Enolen, Phenolen usw. lassen sich vor allem gewisse Veränderungen der OH-Banden in den Ultrarotabsorptionsspektren dieser Verbindungen in geeigneten Lösungsmitteln heranziehen². So tritt an Stelle der OH-Bande von $2,7\ \mu$ bei den dimeren niederen Fettsäuren infolge intermolekularer H-Bindung eine Bande bei $\approx 3,3\ \mu$, die durch Deuteriumaustausch nach $4,3\ \mu$ verschoben wird, also sicher keiner C—H-Bande angehört. Die Bindungsenergie der H-Brücken schwankt zwischen 1400 bis 8000 cal³. Für die H-Brücke in O—H←O beträgt der Abstand etwa $2,65\ \text{Å}$, dagegen für die —N—H←O-Brücke $2,85\ \text{Å}$.

Der Erscheinung der H-Brücken begegnet man auf vielen Gebieten der organischen Chemie. Wir kommen daher an verschiedenen Stellen des Buches hierauf zurück. Erwähnt sei noch, daß manche Eigenschaften der einfachen und polymeren Kohlenhydrate sowie der Eiweißstoffe auf die Bildung dieser H-Brücken sich zurückführen lassen. Auch für die Aufrechterhaltung des physiologischen Geschehens dürften H-Brücken eine sehr wichtige Rolle spielen.

¹ Vgl. L. PAULING u. BROCKWAY: Proc. nat. Acad. Sci. USA. **20**, 336 (1934). Siehe ferner über Chelatringe: HARVEY DIEHL: Chem. Rev. **21**, 39 (1937).

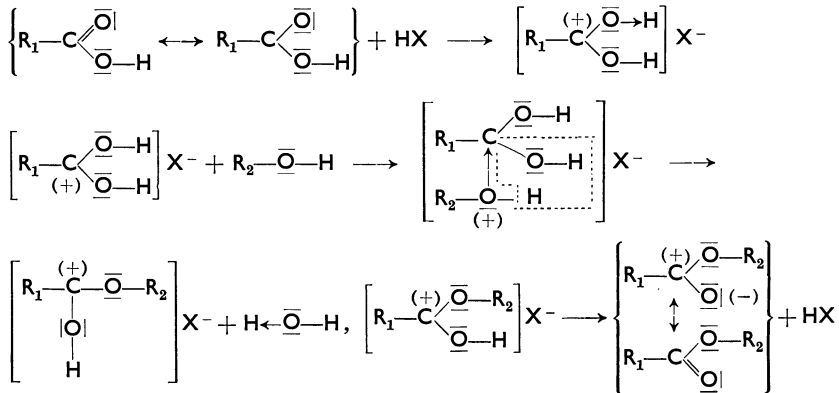
² HENDRICKS, WULF, HILBERT u. LIDDEL: Am. Soc. **58**, 548, 1991 (1936). — GORDY, W.: Am. Soc. **59**, 464 (1937). — BADGER u. BAUER: J. chem. Physics **5**, 369, 605 (1937). — DAVIES u. SUTHERLAND: Nature [London] **1938**, 372. — BONNER u. Mitarb.: J. chem. Physics **6**, 534, 531, 540 (1938). — BUSWELL, A. M., u. Mitarb.: J. chem. Physics **5**, 501 (1937) — Am. Soc. **60**, 2239 (1938). — BUSWELL, A. M., V. DEITZ u. V. H. RODEBUSH: J. chem. Physics **5**, 501 (1937). — V. SORDY: C. **1938 I**, 1103.

³ PAULING, L.: Am. Soc. **58**, 94 (1936). — Die Bindungsenergien von Doppelmolekülen betragen für die Essigsäure $13,8\ \text{Cal}$ ($391,3^\circ\ \text{abs.}$), Heptansäure $7,0\ \text{Cal}$ ($496,3^\circ\ \text{abs.}$) und für Benzoesäure $5,6\ \text{Cal}$.

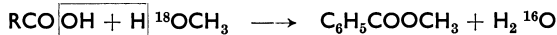
e) Veresterung und Verseifung; weitere Reaktionen.

Veresterung:

Die unter der katalytischen Wirkung von Säuren erfolgende Veresterung von Carbonsäuren und Verseifung von Carbonsäureestern erfolgt ebenso wie die Acetalisierung der Aldehyde und Ketone über die Hereinnahme des Protons der katalysierenden Säure an den Carbonylsauerstoff¹, z. B.:

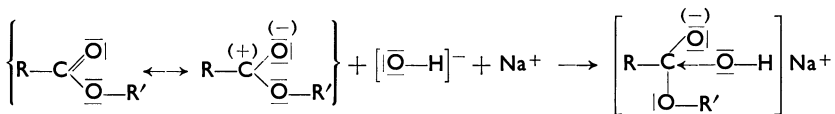


Neuerdings² wurde die Veresterung einer Carbonsäure mit Methanol untersucht, in dem ein Teil des Sauerstoffs durch sein schwereres Isotop ersetzt worden ist. Der Sauerstoff des entstandenen Wassers wurde hierbei von der Säure geliefert. Die Veresterung erfolgt wie im obigen Schema nach:



Verseifung.

Die alkalische Verseifung der Carbonsäureester, -amide oder -chloride beginnt mit der Einlagerung eines einsamen Elektronenpaares des OH⁻-Anions in die Oktettlücke am Kohlenstoff der „aufgerichteten“ An-

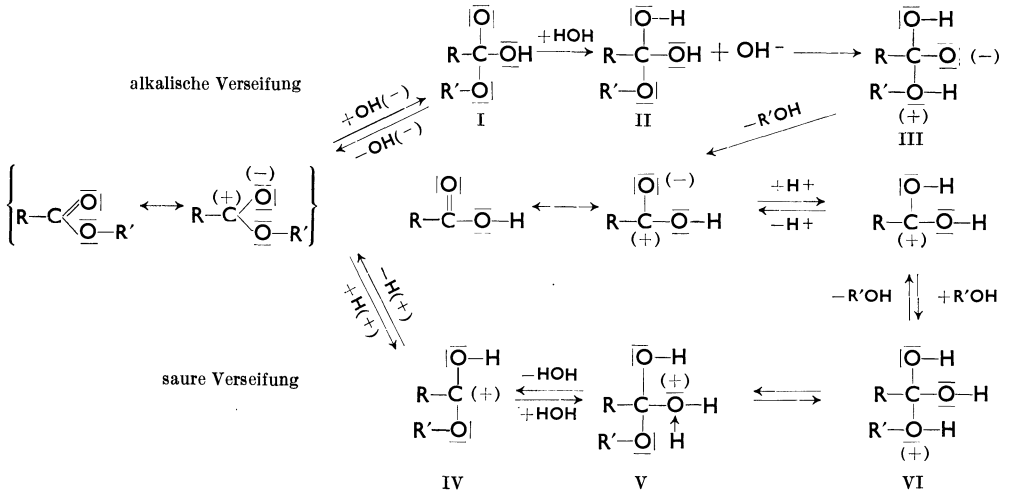


ordnung, während bei der sauren Verseifung das negative Sauerstoffatom ein Proton einfängt. Die übrigbleibende entgegengesetzte Ladung des aktivierten Ester-moleküls wirkt auf ein Wassermolekül auf Grund seines Dipolcharakters anziehend und nimmt es schließlich in seinen Molekülverband auf. Dabei findet diese H₂O Aufnahme bei der sauren Verseifung an dem Carbenium-C-Atom, dagegen bei der alkalischen Verseifung an dem negativen Sauerstoff unter Abstoßung des OH⁻ statt.

¹ PFEIFFER, P.: A. **376**, 295 (1910). — INGOLD, E. H. u. C. K.: Soc. **1932**, 756.

² ROBERTS, I., u. H. C. UREY: Am. Soc. **60**, 2391 (1938).

Nach Untersuchungen von HINSHELWOOD¹ und INGOLD², sowie auf Grund von eigenen Beobachtungen stellt O. MUMM³ den Mechanismus der Veresterung und Verseifung folgendermaßen dar:



Die in diesem Schema angenommene Wanderung eines Protons von einem zum anderen Sauerstoffatom unter Bildung eines Zwitterions II \rightarrow III bzw. die wechselseitige Umlagerung zweier Oxonium-Ionen V \rightleftharpoons VI läßt sich durch Annahme eines H-Brücken-Zwischenzustandes erklären. Gleichzeitig ist in dem obigen Formelschema auch die Bedingung erfüllt, daß der Verseifungsmechanismus in umgekehrter Reihenfolge für die Veresterung gilt. Nach dem gleichen Schema sind die Umesterungsreaktionen zu formulieren, in denen der Ausgangsester acylierend auf einen Alkohol einwirkt.

Ist statt OR die NH₂- oder Cl-Gruppe vorhanden, so werden letztere „anionisch“ abgespalten. Dies entspricht der alkalischen Verseifung der Säureamide oder -chloride. Wenn R' eine optisch aktive Gruppe darstellt, bleibt bei der Verseifung die Konfiguration erhalten, da die Bindung O—R' nicht angegriffen wird (vgl. Kap. I, S. 71 das über WALDENSche Umkehr Gesagte). Einen weiteren, zwingenden Beweis dafür, daß die alkalische⁴ wie saure⁵ Verseifung von Carbonsäureestern unter Ablösung der O—R'-Gruppe, also nach A (wie im obigen Schema dargestellt) und nicht nach B erfolgt, liefern die Verseifungsergebnisse in Wasser (H₂¹⁸O), das an schwerem Sauerstoff angereichert ist. Das

¹ NEWLING u. HINSHELWOOD: Soc. **1936**, 1360. — HINSHELWOOD, LAIDLER u. TIMM: Soc. **1938**, 857. — TIMM u. HINSHELWOOD: Soc. **1938**, 862. — TONMÜLLER u. HINSHELWOOD: Soc. **1938**, 1801.

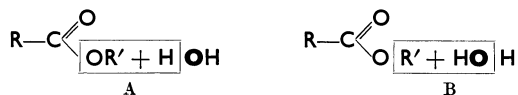
² INGOLD u. ROTHSTEIN: Soc. **1928**, 1217. — INGOLD u. NATHAN: Soc. **1936**, 222.

³ MUMM, O.: B. **72**, 1874 (1939).

⁴ POLANYI u. SZABO: Trans. Faraday Soc. **30**, 508 (1934).

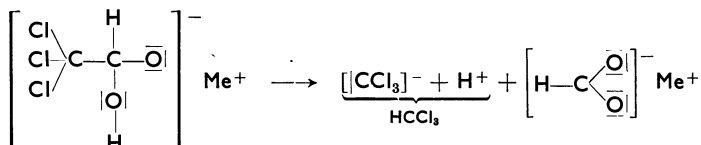
⁵ DATTA, DAY u. INGOLD: Soc. **1939**, 838.

schwere Sauerstoffatom (●) findet sich nach der Verseifung nicht im Alkohol R'OH, muß also in die Säure eingetreten sein.



Weitere Reaktionen.

Nach einem entsprechenden Schema läßt sich die *alkalische Spaltung des Chlorals* in Chloroform und Ameisensäure wiedergeben, bei der das $[\text{CCl}_3]^-$ -Anion als elektronenaffinere Gruppe unter Lösung einer C—C-Atombindung abgetrennt wird¹.



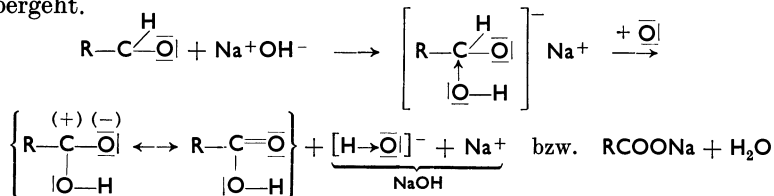
Dabei ist auch die Möglichkeit einer direkten Spaltung innerhalb des komplexen Anions gegeben, so daß sich das protonenaffine $[\text{CCl}_3]^-$ -Anion sofort aus dem Komplex als $\text{H}-\text{C}=\text{Cl}_3$ abtrennt. Die Formeln sollen, worauf schon mehrfach hingewiesen wurde, nur Grenzanordnungen sein und uns den Reaktionsablauf aus elektronentheoretischen Gründen heraus verständlich machen.

In die Reihe dieser alkalischen Spaltungsreaktionen gehören auch die wichtigen Säurespaltungen der β -Ketonester, worauf im Kapitel V hingewiesen werden wird.

Schließlich kann man die im Sinne WIELANDS² als Dehydrierung darzustellende *Oxydation der Aldehyde* zu Carbonsäuren auf eine primäre Einlagerung eines OH^- -Anions zurückführen.

Diese Dehydrierung erscheint in der klassischen Chemie unverständlich, da das H-Atom der Aldehydgruppe nicht beweglich, d. h. nicht sauer, ist. Die Elektronentheorie dagegen lehrt, daß dieses H als *Anion*, d. h. mit einem Elektronenpaar, ablösbar ist. Dies läßt uns die Dehydrierung, bei der stets ein „H-Acceptor“ zugegen sein muß, verständlich erscheinen.

Bei Anwesenheit geeigneter Acceptoren, z. B. des O-Atoms (Oktettlücke), verläßt ein *H-Anion* den Komplex, der dabei in die Carbonsäure übergeht.

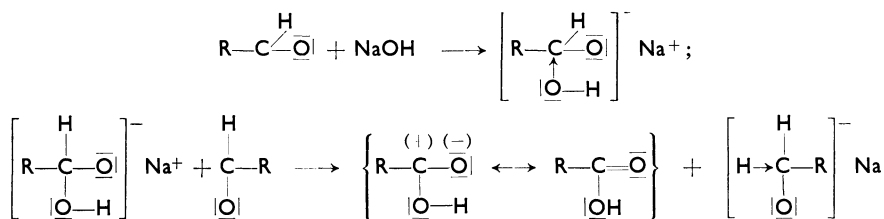


¹ ARNDT, F., u. B. EISTERT: B. 68, 196 (1935).

² WIELAND: B. 45, 2606 (1912); 46, 3327 (1913); 47, 2086 (1914). — Vgl. ferner A. RIECHE: Ang. Ch. 50, 520 (1937). — Über die sehr interessante Autoxydation der Aldehyde siehe z. B. G. WITTIG u. W. LANGE: A. 536, 266 (1938).

Wie zu erwarten, tauschen auch Deuterium-Aldehyde ihr D-Atom nicht gegen H aus. Anders verhalten sich dagegen die Bisulfitverbindungen solcher Aldehyde, die nun infolge der induktiven Effekte das D gegen ein H-Atom austauschen können¹. Nach diesem Schema einer *anionischen* Ablösung von H verläuft auch die „*β-Oxydation*“ von KNOOP, die in der klassischen Vorstellung nicht recht deutbar erscheint².

In die Reihe dieser Reaktionen gehört auch die unter dem Einfluß von OH⁻-Ionen erfolgende Anlagerung von Blausäure an eine Carbonylgruppe (Einlagerung von CN⁻-Anion)³ *unter Cyanhydrinbildung*. Die Ablösung eines H-Anions spielt ferner eine Rolle bei der nach ihrem Entdecker benannten *CANNIZZAROSchen Umlagerung*. Nur daß hier die Einlagerung des *H-Anions* in die Oktettlücke eines zweiten, polarisierten Aldehyd-C-Atoms erfolgt — wobei die Zwischenbildung eines bimolekularen Produktes nach den Überlegungen MEERWEINS⁴ anzunehmen ist. Als Endprodukte der Reaktion entstehen Alkohol und Säure, die Reduktions- und Oxydationsstufe des Aldehyds:



bzw. nach der Hydrolyse $\text{RCOONa} + \text{RCH}_2\text{OH}$. Diese Auffassung des Reaktionsablaufes der *CANNIZZAROSchen Umlagerung* als einer H-Anionenwanderung (H-Anionotropie) findet ihre Bestätigung darin, daß hierbei *kein* Austausch des wandernden Wasserstoffs gegen Deuterium festzustellen ist⁵.

Der Übergang des Aldehyds in die nächst höhere Oxydationsstufe und in die nächst niedere Reduktionsstufe — eine Dismutation — stellt eine im physiologischen Geschehen sehr wichtige Reaktion dar (z. B. Gärungsvorgänge u. a.).

Die besprochenen Reaktionen der Carbonylgruppe in Aldehyden, Ketonen, Säuren und ihren Derivaten können nicht nur zwischen zwei Molekülen ablaufen. Enthält nämlich ein Stoff sowohl die CO-Gruppe wie den anderen reagierenden Anteil schon von vornherein in demselben Molekül, so spielen sich diese Reaktionen auch innerhalb des Moleküls selbst ab, insbesondere dann, wenn etwa durch große Verdünnung für eine weitgehende Isolierung des Moleküls gesorgt ist. So führt z. B. die

¹ THOMPSON jun., A. F., u. N. H. CROMWELL: Am. Soc. **61**, 1374 (1939). Die Verfasser sehen in der obengenannten Reaktion zugleich einen Beweis für die Sulfonsäure-Natur der Bisulfitverbindungen.

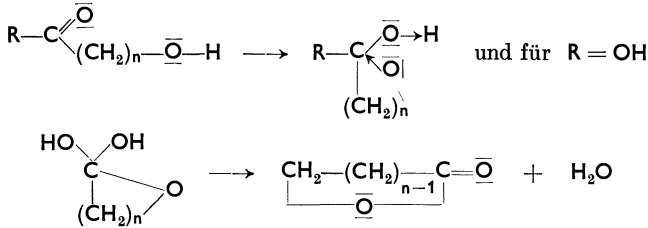
² Privatmitteilung von B. EISTERT.

³ ULTÉE: R. **28**, 1 (1909). — LAPWORTH: Soc. **83**, 1000 (1903); **85**, 1206, 1215 (1904).

⁴ MEERWEIN, H., u. SCHMIDT: A. **444**, 230 (1925).

⁵ FREDENHAGEN u. BONHOEFFER: Ph. Ch. (A) **181**, 379 (1938).

Anlagerung eines alkoholischen Hydroxyls an eine Ketogruppe zu inneren *Halbacetalen*, an eine Carboxylgruppe aber zu inneren Estern, den *Lactonen*.



Auf zahlreiche andere Reaktionen dieses Typus kann hier nicht eingegangen werden (vgl. Kap. I, S. 20).

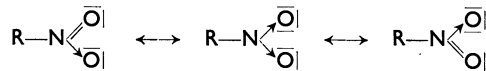
Schließlich ist in Analogie zur C=C-Doppelbindung auch die C=O-Doppelbindung *katalytisch hydrierbar*. Sie ist aber im Gegensatz zum ersteren Bindungstyp durch nascierenden Wasserstoff (unter Alkoholbildung) angreifbar. Hierauf wird in dem Kapitel über freie Radikale bei der Besprechung der Metallketylen näher eingegangen¹.

Überblickt man die Reaktionen der Carbonylgruppe, so zeigt sich hier ein bunteres Bild im Vergleich zu den Reaktionen der C=C-Doppelbindung. Die Mesomerie in Richtung auf *eine* polare Grenzformel ist bei der CO-Gruppe weit stärker ausgeprägt als bei der C=C-Bindung. Es finden daher an der C=O-Gruppe eine ganze Reihe neuer Additionsreaktionen statt. Ist ferner durch Anwesenheit von Substituenten wie OH, OR, NH₂ usw. Gelegenheit zu deren Beteiligung an der C=O-Mesomerie gegeben, so tritt eine Abschwächung der typischen Reaktionen der Carbonylgruppe infolge der inneren Mesomerie ein. Schließlich kann unter Umständen auch eine symmetrische Mesomerie wie im (CO₃)⁻ oder im (RCOO)⁻-Anion vorhanden sein.

Neuartig sind auch die Reaktionen, die auf der besonderen Stellung der Aldehyde infolge ihrer Oxydierbarkeit und Reduzierbarkeit beruhen. Schließlich seien die Polymerisationsreaktionen der Aldehyde erwähnt, die im Falle des Formaldehyds unter geeigneten Bedingungen zu faserförmig aufgebauten Stoffen, den Polyoxymethylenen führen². Infolge dieser vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten stellen daher die >C=O-Derivate wichtige Zwischenprodukte für die Herstellung zahlreicher organischer Verbindungen dar.

3. Die Nitro- und Sulfonylgruppe.

Anschließend seien diese beiden Bindungssysteme kurz besprochen. Die *Nitrogruppe* besitzt folgende Mesomerie³:



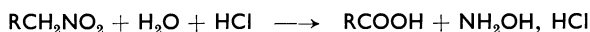
¹ Vgl. S. 285.

² Vgl. H. STAUDINGER: Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Berlin: Julius Springer 1932.

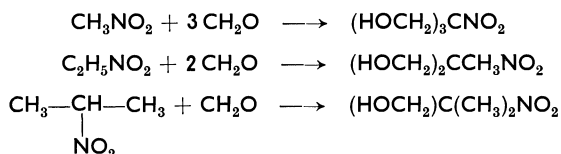
³ Vgl. L. PAULING: Proc. nat. Acad. Sci. USA. **18**, 293 (1933).

Wir haben daher nicht ein System von zwei Doppelbindungen entsprechend der früheren Schreibweise $R-N \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{smallmatrix}$, sondern nur eine Doppelbindung und eine semipolare Bindung in der Nitrogruppe anzunehmen. Diese Mesomerie erinnert an die des Carboxylat-Ions. Jedoch sind die Reaktionen der NO_2 -Gruppe anders, weil der Stickstoff entsprechend seiner Stellung im periodischen System eine größere Elektronenaffinität als der Kohlenstoff besitzt. Infolge der Belastung des Stickstoffatoms durch zwei Schlüsselatome (O) werden die induktiven Effekte der NO_2 -Gruppe ähnlich groß wie die der $COOR$ -Gruppe.

Von den Reaktionen der NO_2 -Gruppe ist besonders ihre Reduktion erwähnenswert, die unter Zwischenbildung von Nitrosoverbindungen zu Hydroxylaminen und schließlich zu Aminen führt. Von Bedeutung sind auch die Tautomerieerscheinungen von Nitroverbindungen des Typus RCH_2NO_2 , auf die später (Kap. V) näher eingegangen wird. Mit Säuren lassen sich die Nitroparaffine in Hydroxylamin überführen:



Wichtig ist ferner die alkalische Kondensation der Nitroparaffine mit Aldehyden. Mit Formaldehyd entsteht z. B.:



Diese Alkohole kann man wie Glycerin mit HNO_3 verestern, sie bilden dann wichtige Sprengstoffe¹. Auch Kampfstoffe sind aus Nitroparaffinen herstellbar, z. B. läßt sich Nitromethan mit gasförmigen Chlor in Gegenwart von $CaCO_3$ in Chlorpikrin auf einem sicher ionischen Reaktionsweg überführen². Die Darstellung der Nitroparaffine selbst wird heute durch Behandeln von Methan oder Erdgasen mit NO_2 oder HNO_3 in der Gasphase bei etwa 400° ausgeführt. Katalysatoren sind hierbei ohne Wirkung, so daß der Reaktionsweg über „atomare“ Anordnungen verlaufen dürfte³.

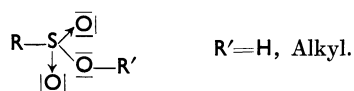
In der *Sulfonylgruppe* ist nach den elektronentheoretischen Vorstellungen überhaupt keine Doppelbindung vorhanden⁴. Damit scheiden alle typischen Additionsreaktionen aus.

¹ USA-Patent 2135444, Purdue Research Foundation, VANDERBILT, B. M.: C. **1939 I**, 3257. — USA-Patent 2132352, Purdue Research Foundation, HASS, H. B., u. B. M. VANDERBILT: C. **1939 I**, 2082. — Zur Verwendung aliphatischer Nitroverbindung siehe K. JOHNSON u. Ed. F. DEGERING: Am. Soc. **61**, 3194 (1939).

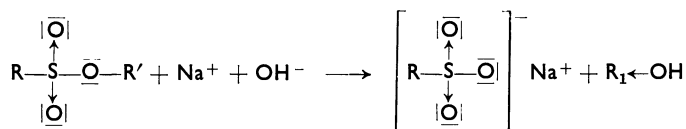
² USA-Patent 1996388, Electro-Chemical Co., RAMAGE, W.: C. **1935 II**, 3702.

³ HASS, H. B., E. B. HODGE u. B. M. VANDERBILT: Ind. eng. Chem. **28**, 339 (1936). — HASS, H. B., u. J. A. PATTERSON: Ind. eng. Chem. **30**, 67 (1938).

⁴ ARNDT, F.: Am. Soc. **59**, 759 (1937). — Über Ramanspektren und Dipolmomente der Thioschwefligsäureester und des Schwefelchlorürs siehe G. SCHEIBE u. O. STOLL: B. **71**, 1571 (1938). — Molrefraktion und Parachor von Sulfiden, Sulfoxyden und Sulfonen der Pyridinreihe siehe CH. COURTOT u. J. P. ZWILLING: C. **1939 II**, 3412.



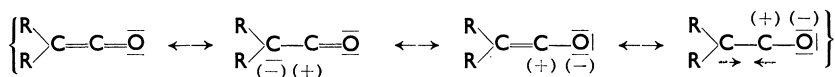
Aus diesem Grunde findet bei der Verseifung der Sulfonsäureester die Reaktion nicht wie bei den Carbonsäureestern zwischen S und OR', sondern unter Abspaltung eines Alkylkations statt.



Sulfonsäureester sind daher Alkylierungsmittel, Carbonsäureester aber Acylierungsmittel, und bei der Verseifung von Estern mit optisch aktiven Alkoholen (R') findet nur bei den Sulfonsäurederivaten eine Konfigurationsänderung statt.

4. Das >C=C=O Doppelbindungs-System (Ketene).

Dieses Bindungs-System liegt in den von WILSMORE¹ entdeckten und von H. STAUDINGER² ausführlich untersuchten Ketenen vor, deren einfachster Vertreter das Keten $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ ist. Die Ketene stellen ebenso wie die Allene $(\text{X})_2\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{Y})_2$ sehr reaktionsfähige Stoffe dar, die infolge der besonderen Bindungsanordnung eine Reihe von Reaktionen geben, die den Systemen mit einfachen und konjugierten $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen fremd sind oder nur selten in Erscheinung treten. Die Mesomerie des Ketenbindungssystems ist infolge der Teilnahme des Sauerstoffs in der bei der Carbonylgruppe besprochenen Weise verschoben.

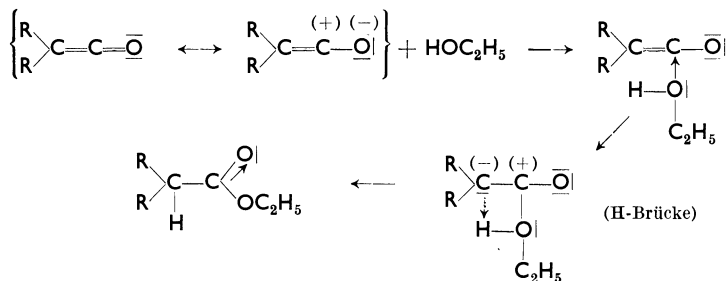


Da die π -Elektronen aller benachbarten C- und O-Atome miteinander in Wechselwirkung treten können, wird die Tatsache verständlich, daß sich in den Ketenen *keine* Carbonylgruppe wie bei Aldehyden und Ketonen nachweisen läßt. Die Ketene zeigen ein sehr beträchtliches Additionsvermögen gegen zahlreiche Stoffe, wie z. B. H_2O , Alkohole, Ester, Amide, Säuren usw. Wegen der Polarität und Polarisierbarkeit der Ketene in Richtung auf die mesomere Formel $(\text{R})_2\text{C}=\text{C}-\overline{\text{O}}$ ist

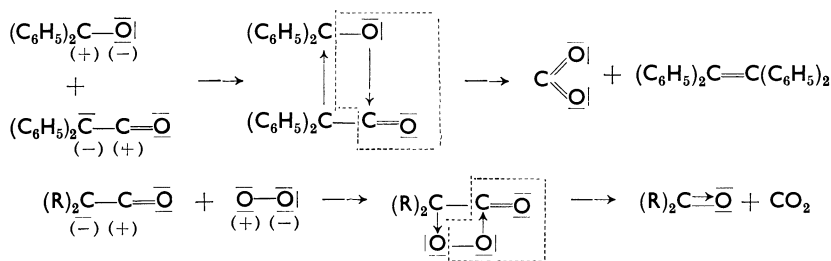
¹ WILSMORE u. STEWART: Pr. chem. Soc. [London] **23**, 229 (1907) — Soc. **91**, 1938 (1907).

² STAUDINGER, H., u. KLEVER: B. **41**, 594 (1908). — Vgl. H. STAUDINGER: Die Ketene. Chemie in Einzeldarstellungen. Bd. I. Stuttgart: Verlag Ferd. Enke 1912.

mit der Aufnahme der Reaktionspartner an die polare C—O-Bindung zu rechnen, z. B.



Bei den Aldoketenen $\text{RC}=\overset{\text{H}}{\text{C}}=\text{O}$ tritt eine oft freiwillig und plötzlich verlaufende Polymerisation ein, die eine Reindarstellung dieser Substanzen vielfach verhindert. Auch mit Luftsauerstoff¹ sowie mit reaktiven Carbonylgruppen², ja sogar mit CO_2 ³ reagieren manche Ketene, z. B. :



Wie immer wird auch hier die Mesomerie nach den verschiedenen möglichen Grenzanordnungen von der Art der Substituenten R und der Natur der Fremdmoleküle, dem Lösungsmittel usw. abhängig sein. Der innere Grund für diese zahlreichen und oft besonderen Reaktionen ist in dem Vorhandensein eines Systems aus vier π -Elektronen an direkt benachbarten Atomen, wie beim Allen, zu sehen, wobei die Art der möglichen Reaktionsformeln durch die Beteiligung des Sauerstoffatoms an der Mesomerie in einer bestimmten Richtung verschoben ist. Heute sind die Reaktionen des einfachsten Ketens $\text{CH}_2=\text{CO}$ in technischer Hinsicht zur Herstellung der Essigsäure, des Essigsäureanhydrids und zur Acetylierung sehr wichtig geworden.

5. Die >C=C-C=O und O=C-C=O Doppelbindungs-Systeme.

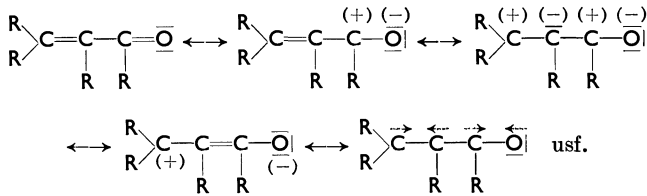
Das reaktive Verhalten von Stoffen, die ein konjugiertes Bindungssystem >C=C-C=O oder O=C-C=O besitzen, wird durch

¹ STAUDINGER, H.: A. **356**, 120 (1907).

² STAUDINGER, H.: A. **384**, 95 (1911).

³ STAUDINGER, H.: Helv. **8**, 306 (1925).

die Mesomerie nach den verschiedenen möglichen Grenzformeln wie bei dem >C=C-C=O -System bestimmt. Infolge der Beteiligung der Sauerstoffatome ist die Mesomerie in Richtung auf bestimmte Grenzanordnungen verschoben¹.



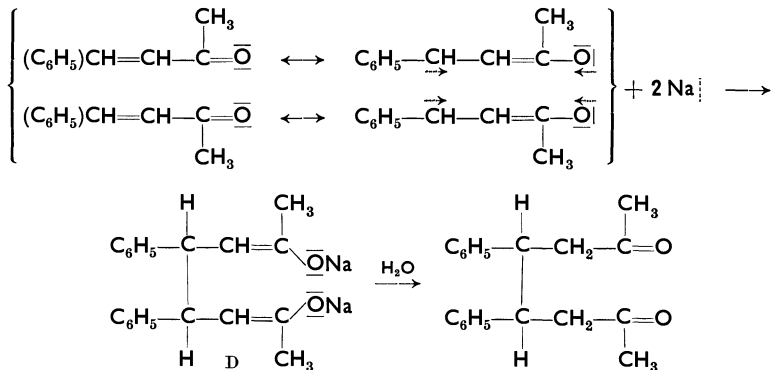
a) Additionsreaktionen.

Die Aufnahme von *Halogenen* findet an der C=C-Doppelbindung des konjugierten Systems in der auf S. 109 erläuterten Weise der Halogenierung des Äthylens statt.

Bezüglich der Reaktionsfähigkeit des >C=C-C=O -Systems gegen *nascierenden* und *katalytisch erregten Wasserstoff* finden sich die gleichen Unterschiede, wie wir sie schon bei der Besprechung der Äthylene und des >C=C-C=C< konjugierten Systems kennengelernt haben. Sehr wahrscheinlich verläuft die Aufnahme des nascierenden Wasserstoffs über eine Grenzanordnung mit entkoppelten Elektronen (antiparallele Spins!)



in 1,4-Stellung. Dafür spricht, daß gelegentlich eine pinakonartige Verknüpfung der Moleküle bei der Reduktion mit alkalisch nascierendem Wasserstoff beobachtet worden ist, z. B.²

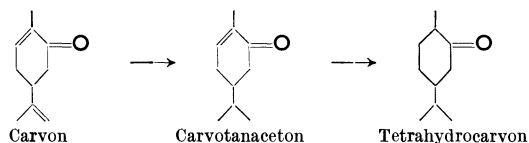


¹ Glyoxal und Methylglyoxal sind eben gebaut und haben trans-Konfiguration. V. SCHOMAKER: Am. Soc. **61**, 3520 (1939).

² HARRIES: A. **296**, 295 (1897). — Vgl. auch J. THIELE: A. **306**, 100 (1899).

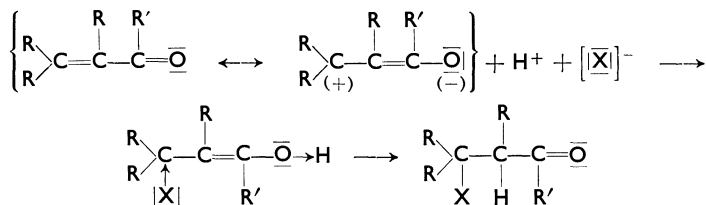
Das Elektron des Alkalimetalls wird vom elektronenarmen Sauerstoff (in der entkoppelten Grenzformel) aufgenommen. An dem 4-ständigen C-Atom tritt ein unpaares, einsames Elektron auf, worauf sich zwei derartige Moleküle dimerisieren. Das entstehende Dienolat (D) geht bei der Hydrolyse (s. unter Tautomerie, S. 321) in die Ketoform über.

Von katalytisch erregtem Wasserstoff wird das C=C-C=O -System schwieriger als eine isolierte Doppelbindung angegriffen, z. B.¹



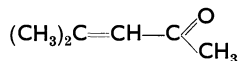
Das unterschiedliche Verhalten der beiden Wasserstoffquellen gegen das C=C-C=O -System ist also das gleiche wie bei dem C=C-C=C -System und der C=C -Doppelbindung selbst. Daher können wir auf die schon an anderer Stelle (S. 130) gemachten Ausführungen verweisen.

Eine 1,4-Addition mit nachfolgender Umlagerung läßt sich auch dann formulieren, wenn es sich um eine H-X-Anlagerung handelt entsprechend dem allgemeinen Schema:

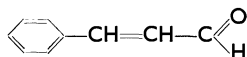


Als HX-Komponenten können die Halogenwasserstoffsäuren, ferner bei „alkalischer“ Katalyse die Anionen der Blausäure, des Natriummalonesters, Bernsteinsäureesters usw. und schließlich metallorganische Verbindungen RMgX oder LiX 1,4-Reaktionen am C=C-C=O -System eingehen. Ist R' gleich OH , d. h. liegt eine α, β -ungesättigte Säure vor, so wird dieser Reaktionsverlauf infolge der inneren Mesomerie der Carboxylgruppe zugunsten einer 1, 2-Addition zurücktreten².

Beteiligt sich der Substituent R an der Mesomerie des konjugierten Systems, dann kann der Reaktionsablauf zur Carbonylgruppe unter 1,2-Addition gelenkt werden. *Blausäure* wird z. B. von *Mesityloxyd*³



in 1,4-Stellung nach obigem HX-Schema addiert. Aber beim *Zimtaldehyd*

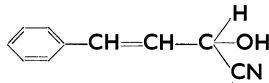


¹ VAVON: Bl. (4) **41**, 1598 (1927) — C. r. **153**, 68 (1911). — WALLACH: A. **403**, 74 (1914). — Siehe auch W. HÜCKEL: Grundlagen. Bd. I, S. 346.

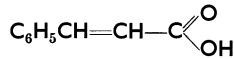
² Vgl. z. B. J. THIELE u. MEISENHEIMER: A. **306**, 247 (1899).

³ LAPWORTH: Soc. **83**, 999 (1903); **85**, 1214 (1904).

erfolgt wegen der Beteiligung der π -Elektronen des Benzolkerns an der Mesomerie die Aufnahme der Blausäure nur an der Ketogruppe¹:

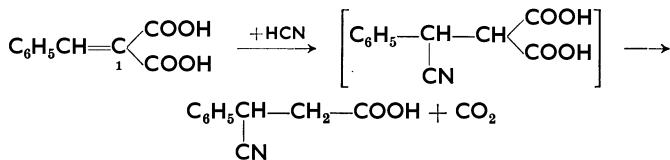


Sind auch die π -Elektronen der Doppelbindung wie in der *Zimtsäure*



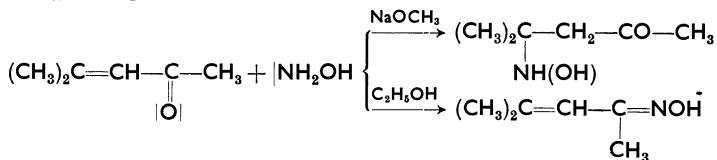
an der inneren Mesomerie der Carboxylgruppe beteiligt, so wird die Blausäure überhaupt nicht mehr angelagert².

Durch Belastung eines C-Atoms der Doppelbindung mit mehreren Carboxylgruppen wird das Oktett am C₁ instabil, es tritt nun wieder, wie am Beispiel der *Benzalmalonsäure* gezeigt sei, die Aufnahme von HCN an der C=C-Doppelbindung ein³.



Die Malonsäuregruppierung geht dabei unter CO₂-Abgabe in das System der Essigsäure über, ebenfalls eine Folge des instabilen C₁-Oktetts.

Auch *Ammoniak*, *Hydroxylamin*, *Semicarbazid* reagieren mit dem $\text{>C}=\underset{\text{3}}{\text{C}}-\underset{\text{2}}{\text{C}}=\underset{\text{1}}{\text{O}}$ -System. Der Reaktionsablauf wird ebenso wie bei dem $\text{>C}=\underset{\text{1}}{\text{C}}-\underset{\text{2}}{\text{C}}=\text{C}<$ -System mit einer Einlagerung des einsamen Elektronenpaares des Stickstoffatoms in die Oktettlücke eines polarierten Moleküls erfolgen können. Ob dabei die Einlagerung des Stickstoffatoms an das C₂- oder C₄-Atom stattfindet, hängt neben der Konstitution beider Reaktionsteilnehmer auch von den besonderen Versuchsbedingungen ab. Man erhält bei der Einlagerung in C₄ substituierte Hydroxylamine, beim Angriff an C₂ infolge nachträglicher H₂O-Abspaltung ein Oxim, z. B.⁴



Ein weiteres Beispiel, in welcher Weise die Beteiligung eines Substituenten an der Mesomerie des C=C-C=O-Systems Reaktionen

¹ PINNER: B. **17**, 2010 (1884). — PEINE: B. **17**, 2109 (1884).

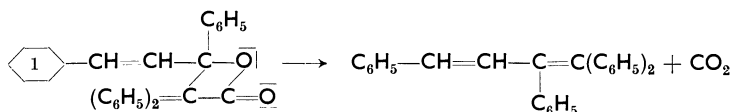
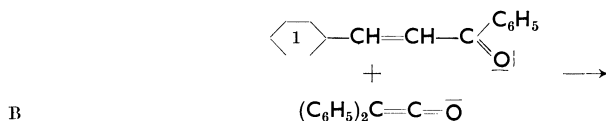
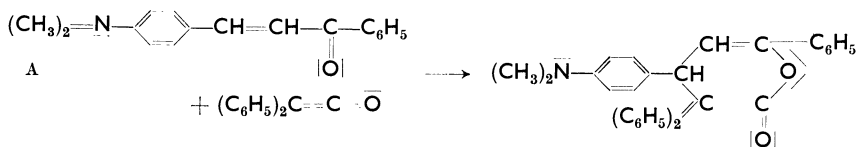
² THIELE, J., u. MEISENHEIMER: A. **306**, 251 [1899].

³ BREDT u. KALLEN: A. **293**, 338 (1896).

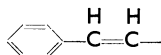
⁴ HARRIES u. F. LEHMANN: B. **30**, 230, 2726 (1897). — HARRIES u. JABLONSKI: B. **31**, 1371 (1898). — HARRIES: A. **330**, 191 (1903).

Die >C=C-C=O und O=C-C=O Doppelbindungs-Systeme.

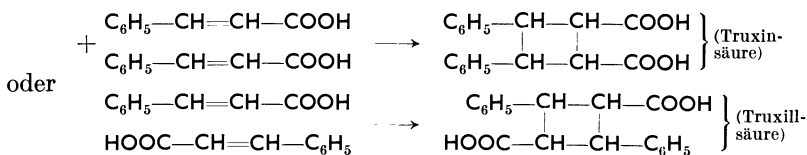
lenken kann, ist die *Anlagerung von Diphenylketen* an ungesättigte Ketone. Mit p-Dimethylamino-benzal-acetophenon findet eine 1,4-Addition, mit Benzal-acetophenon dagegen eine 1,2-Addition statt¹.



Bei der Reaktion B wirken die π -Elektronen des Phenylkerns (1) so, daß die Reaktion auf die CO-Doppelbindung beschränkt bleibt unter Erhalt des konjugierten Systems



Dagegen tritt bei A das einsame Elektronenpaar des Stickstoffs der Dimethylaminogruppe als Elektronenspender auf, so daß eine 1,4-Addition ermöglicht wird. Außer diesen Additionsreaktionen mit Fremdmolekülen können sich auch zwei gleiche Moleküle zusammenlagern. Bekannt ist die *Dimerisation der Zimtsäure*, die in symmetrischer oder unsymmetrischer Richtung erfolgen kann².



Das reaktive Verhalten des >C=C-C=O -Systems zeigt, daß sowohl 1,2- als auch 3-,4- und 1,4-Additionen möglich sind. Ob der eine oder andere Weg beschritten wird, ist von der Konstitution der Reaktionspartner und den Versuchsbedingungen im besonderen Maße abhängig, wie die obigen Beispiele zeigen. Für die Erklärung des Reaktionsablaufes an dem >C=C-C=O konjugierten System läßt sich mit Erfolg die Mesomerievorstellung heranziehen. Es gilt auch hier das gleiche, was über die Mesomerie des konjugierten Systems >C=C-C=C< auf S. 127 ff. gesagt wurde. Das Reaktionsbild ist aber durch Teilnahme

¹ STAUDINGER, H.: Zit. S. 154, Die Ketene.

² STOERMER u. LAAGE: B. 54, 77 (1921).

eines Heteroatoms (O-Atoms) am konjugierten System leichter zu deuten, da hier der Einfluß von Substituenten und äußeren Bedingungen (Lösungsmittel usw.) die Mesomerie in Richtung auf eine bestimmte Grenzanzordnung in stärkerem oder minderem Ausmaß verschieben kann.

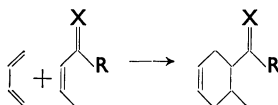
Das gleiche gilt, in entsprechender Weise übertragen, für Bindungs-Systeme, die statt des Sauerstoffatoms ein Stickstoffatom

oder beide enthalten (bzw.: $\text{>C}=\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{C}=\text{N}-$, $\text{O}=\overset{\text{O}}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\text{C}}=\text{N}-$, $\text{O}=\overset{\text{O}}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\text{C}}=\text{O}$, $-\text{N}=\overset{\text{O}}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\text{C}}=\text{N}-$). Das reaktive Verhalten der $\text{>C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ -Bindung zeigt aber, daß man bei diesen komplizierteren Systemen nicht ein allgemeines Reaktionsschema aufstellen kann, sondern in jedem Fall zu untersuchen ist, welche Mesomeriemöglichkeiten das Reaktionssystem bevorzugt darbieten kann.

b) Diensynthesen.

Die unter dem Namen „Diensynthesen“ zusammengefaßten Reaktionen eines *Diens mit einer dienophilen Komponente* stellen nach den Ergebnissen von DIELS¹ und ALDER² ein besonders wichtiges und interessantes Gebiet der Reaktionen konjugierter Systeme dar.

Der allgemeine Reaktionsablauf³ besteht in der *Anlagerung einer reaktionsfähigen Doppelbindung an ein konjugiertes System* zweier Doppelbindungen in *1,4-Stellung* unter Ausbildung hydroaromatischer Ringe, z. B.



In der Wahl der Dien- und der dienophilen Komponente bestehen vielfältige Möglichkeiten, so daß die Zahl der mittels Diensynthesen herstellbaren Verbindungen schon sehr groß ist und noch ständig wächst. Hierfür einige Beispiele:

Als *Diene* kann man neben Butadien und seinen Derivaten auch ringgeschlossene Diene, wie das Cyclopentadien, -hexadien, -heptadien, das Furan, das Ergosterin, ja sogar das Anthracen verwenden⁴. Ebenso zahlreich sind die Möglichkeiten in der Variation der *dienophilen Komponente*, wo neben dem Maleinsäure-anhydrid auch das Acrolein, der

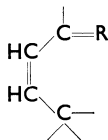
¹ DIELS: B. **69** (A) 195 (1936).

² Zusammenfassende Darstellung K. ALDER u. G. STEIN: Ang. Ch. **50**, 510 (1937).

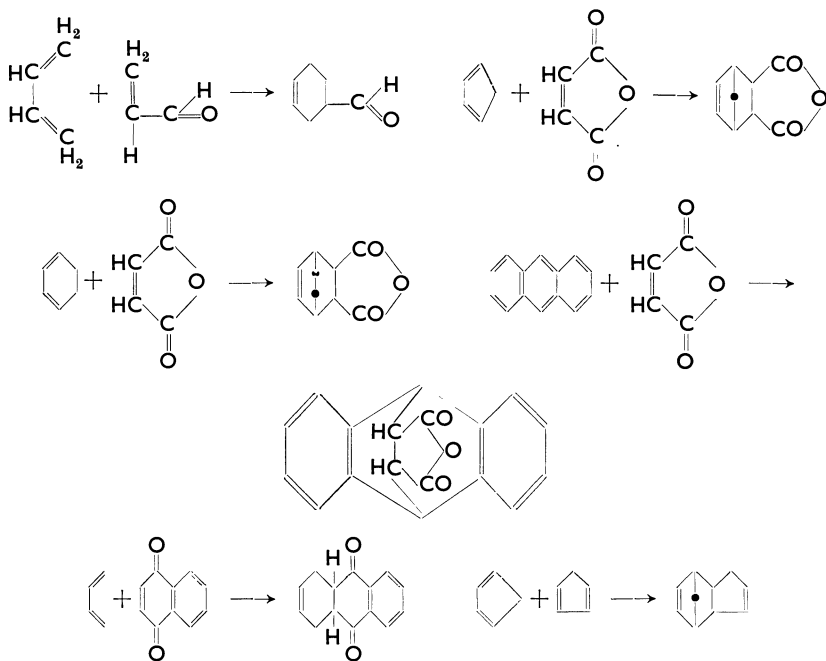
³ DIELS, O., u. K. ALDER: A. **460**, 98 (1928). — Vgl. ferner O. DIELS: B. (A) **69**, 195 (1936). — ALDER, K.: Ang. Ch. **50**, 510 (1937). Dort zusammenfassende Darstellung und Schrifttumsangabe.

⁴ Über Synthesen von 1,4,5,8-Bis-endomethylen-dekalinen siehe K. ALDER u. E. WINDEMUTH: B. **71**, 2404, 2409 (1938). — Synthesen von Diphenyl und Fluorenringsystemen K. ALDER u. H. F. RICKERT: B. **71**, 373, 379 (1938). — Auch der Aufbau des Cyclopentanoperhydrophenanthrensystems ist mittels Dien-Synthesen gelungen, E. DANE: A. **532**, 39 (1937). — Synthesen hocharylierter aromatischer Verbindungen sind von W. DILTHEY u. Mitarb. ausgeführt worden: B. **71**, 974 (1938) — J. pr. **151**, 185, 257 (1938).

Crotonaldehyd, Benzochinon, α - und β -Naphthochinon, allgemein Verbindungen mit der Atomgruppierung

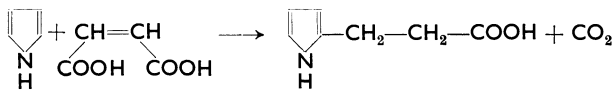


anwendbar sind. Aber auch eine Doppelbindung des Diens selbst kann unter Umständen auf das konjugierte Bindungssystem eines zweiten Moleküls unter Diensynthese einwirken.



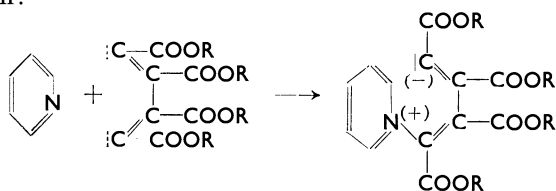
Besonders wichtig ist, daß nach den Untersuchungen von ALDER und STEIN die Diensynthese im allgemeinen freiwillig verläuft und keiner katalytischen Beeinflussung durch Säuren, Alkalien oder anderen „Kondensationsmitteln“ unterliegt.

Einen etwas abweichenden Reaktionsverlauf nehmen die Umsetzungen von *Pyrrrol*, *Pyrazol*, *Imidazol* und *Indol* mit *Maleinsäure*. Hier findet unter „substituierender Addition“ eine Wasserstoffwanderung statt, z. B.

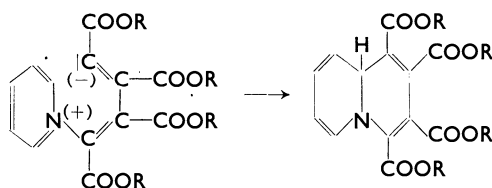


Zu interessanten Ringsystemen führt die Diensynthese mit *Acetylen dicarbonsäureester* als dienophiler Komponente und *Heterocyclen* wie

Pyridin, Chinolin, Isochinolin, Chinaldin. Unter Bildung farbiger, instabiler Vorprodukte, die von DIELS in folgender Weise formuliert werden:

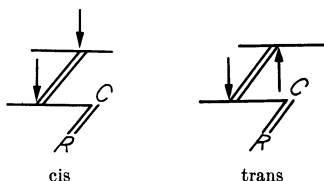


findet schließlich eine Stabilisierung unter Ausbildung neuer Ring-systeme statt. Aus dem „labilen“ Addukt von Pyridin und Acetylen-dicarbonsäureester entsteht so das Chinolizinsystem:



Den *sterischen Verlauf* der Additionsreaktionen untersuchten ALDER und Mitarbeiter, wobei sich neue und überraschende Erkenntnisse ergaben.

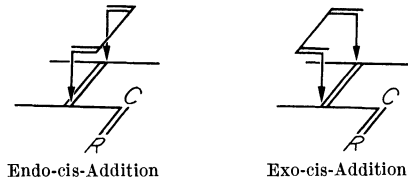
Grundsätzlich kann man für den sterischen Verlauf der Diensynthese die Frage stellen, ob die Addition der dienophilen Komponente in *cis*- oder *trans*-Stellung erfolgt. Es zeigte sich, daß die Diensynthesen unter ausgesprochen sterischer Selektivität erfolgen, indem von den beiden möglichen Fällen



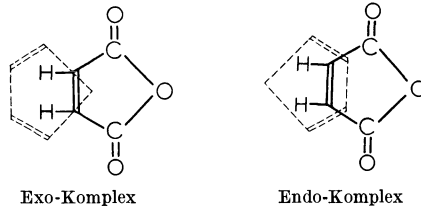
immer nur die *reine cis*-Addition verwirklicht ist. Da solche *cis*-Additionen an Doppelbindungen im allgemeinen zu den Seltenheiten gehören (vgl. S. 117), muß hier der Verlauf der Addition mit der Natur der Vorgänge eng verknüpft sein; denn diese *cis*-Addition gilt bei der Diensynthese ohne jede einschränkende Ausnahme. So zeigt uns die Diensynthese mit ihrer typischen 1,4-Addition in struktureller Hinsicht das THIELESche Additionsprinzip bei konjugierten Systemen in reinster Form verwirklicht, wie sie andererseits die VAN'T HOFF-WISLI-CENUS-Forderung nach *cis*-Addition einzigartig erfüllt.

Weiter erhebt sich die Frage: Wird die dienophile Komponente von der Seite der aktivierenden Substituenten addiert oder nicht? *Ver-*

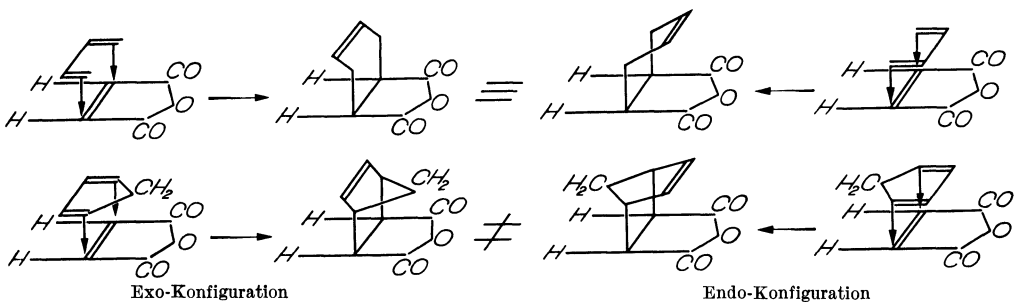
laufen also die Additionsvorgänge in *endo-cis-* oder *exo-cis-Stellung*?



Aus dem Endergebnis der Untersuchungen von K. ALDER und G. STEIN folgt, daß die Addition von der Seite der aktivierenden Substituenten her erfolgt, also von den beiden Möglichkeiten *nur* die *endo-cis-Stellung* auswählend zur Reaktion führt. Eine so einsinnig erfolgende Addition wird aber nur dann verständlich, wenn vor dem eigentlichen Reaktionsakt schon eine bevorzugte Orientierung der Reaktionspartner vorhanden ist. Schreibt man einen solchen Orientierungskomplex in der Weise, daß die beiden Partner in der Papierebene liegen und von oben betrachtet werden, so ergeben sich folgende Darstellungen:



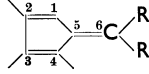
Man sieht hieraus, daß der *endo-Komplex* im Vergleich zu dem *exo-Komplex* den Zustand maximaler Anhäufung der π -Elektronen wiedergibt. Dieser *endo-cis-Additionsverlauf* ist nur bei cyclischen Dienen experimentell festzustellen¹, da die acyclischen Diene, wie die nachfolgende Formulierung zeigt, aus beiden Additionsformen heraus zu den gleichen Endprodukten führen:



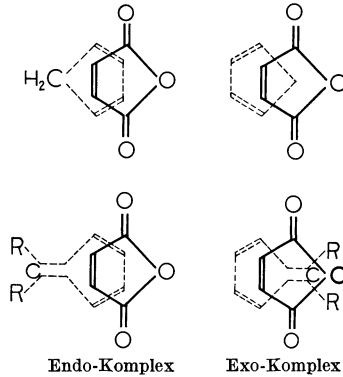
Da jedoch die acyclischen Diene in ihrem gesamten Verhalten bei den Diensynthesen in jeder Weise den cyclischen Dienen entsprechen, wird man ohne Bedenken die an letzteren gemachten Befunde auch auf die offenkettigen Diene übertragen und von einem allgemeinen *endo-cis-Additionsprinzip* sprechen können.

¹ Siehe z. B. K. ALDER u. K. H. BACKENDORF: A. **535**, 101, 113 (1938).

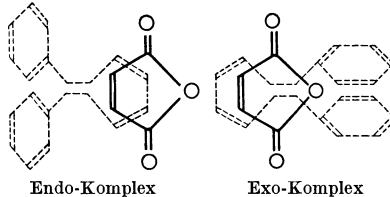
Es ist sehr reizvoll, die Gültigkeit dieses Orientierungsschemas der Addition weiter zu verfolgen. Ringgeschlossene Diene, wie z. B. die Fulvenderivate, gehen ebenfalls leicht die Dienreaktion in üblicher 1,4-Addition ein. Aber durch das Vorhandensein einer neuen,



an sich am Reaktionsakt nicht beteiligten, „semicyclischen“ Doppelbindung (5,6) wird die Reaktion in andere Bahnen gelenkt. Das Hinzukommen der neuen Doppelbindung hebt nämlich die bevorzugte einseitige Anhäufung von π -Elektronen auf, und in beiden Orientierungskomplexen ist eine gleichmäßige Verteilung der Doppelbindungen erreicht. Daher geht in diesen Fällen die stereochemische Selektivität verloren und es



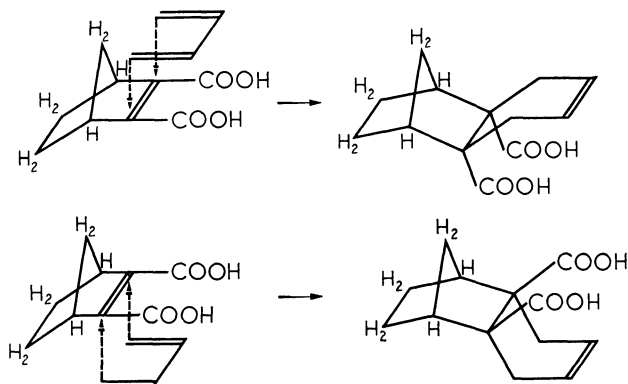
entstehen annähernd gleiche Mengen der endo-cis- und exo-cis-Formen. Wird dagegen wie im Diphenylfulven ($R=C_6H_5$) die Anhäufung der π -Elektronen in der exo-cis-Form größer als in der endo-Form, so tritt eine weitgehende Verschiebung zugunsten der exo-Form ein. Im Falle der Addition von Maleinsäureanhydrid an Diphenylfulven ist die Verschiebung so vollkommen, daß nur die reine exo-Form entsteht.



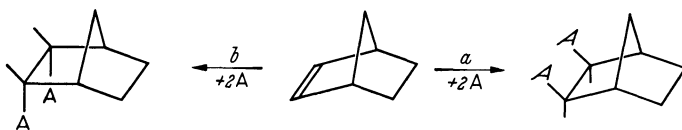
Infolge der gegenseitigen Wirkung der π -Elektronen beider Reaktionspartner findet daher eine Addition immer aus dem Zustand maximaler Anhäufung dieser Elektronen statt. So kann sowohl endo-cis- wie exo-cis-Addition erfolgen. Aber auch beide Wege werden beschritten, wenn weder die endo- noch die exo-Form durch eine bevorzugte Anhäufung der Doppelbindungen ausgezeichnet ist.

Schließlich ist noch ein *weiterer Reaktionsweg in stereochemischer Hinsicht* möglich. Falls sich nämlich die Diensynthese an einer akti-

vierten Doppelbindung abspielt, die einen asymmetrisch gebauten Substituenten R^* trägt, ergeben sich zwei neue Umsetzungsmöglichkeiten. In diesem Fall ist die Substituentenebene der addierenden Doppelbindung keine Symmetrieebene mehr, so daß der Additionsverlauf auf zweierlei Weise eintreten kann, die beide den erstgenannten sterischen Gesetzmäßigkeiten entsprechen. Man sieht dies leicht an den folgenden Modellen ein, die eine Addition des Diens an eine substituierte Maleinsäure, die endo-Methylen-tetrahydrophthalsäure, darstellen:



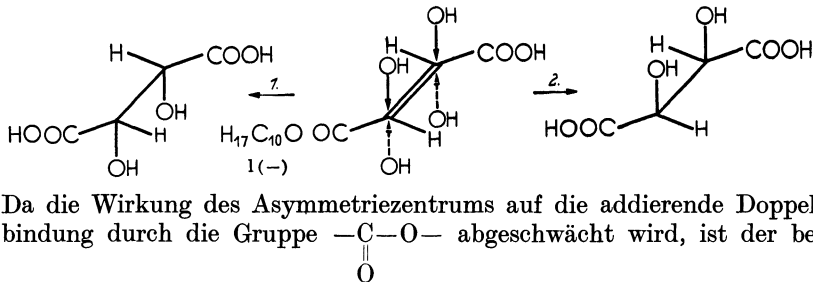
Die cis-Addition kann entweder von rechts oben — also von der Brücke her — oder von rechts unten erfolgen. In beiden Fällen gelangt man zu sterisch verschiedenen Säuren. Die Ergebnisse von ALDER zeigen, daß die *Addition des Diens von der Seite der Brücke her* erfolgt, eine Gesetzmäßigkeit, die auch für eine Reihe anderer Addenden, z. B. H_2 nascierend, H_2 katalytisch, OH nach WAGNER, Phenylazid usf. gilt. Allgemein wird von den beiden möglichen Reaktionswegen a und b der Weg a mit viel größerer Geschwindigkeit beschritten, so daß das andere Reaktionsprodukt praktisch gar nicht oder nur in ganz untergeordneter Menge nachweisbar ist.



Diese Erkenntnis läßt sich mit anderen Befunden der Stereochemie in Beziehung setzen, mit den sogenannten asymmetrischen Synthesen¹. Befinden sich C=O- oder C=C-Doppelbindungen in der Nähe von asymmetrischen C-Atomen, so können letztere den sterischen Verlauf der Addition in eine bevorzugte Richtung steuern. Der 1-Bornylester der Fumarsäure liefert bei der Hydroxylierung mit verd. $KMnO_4$ -Lösung nach der Verseifung eine optisch aktive Weinsäure. Es muß also einer der beiden möglichen Additionswege, cis-Addition von oben

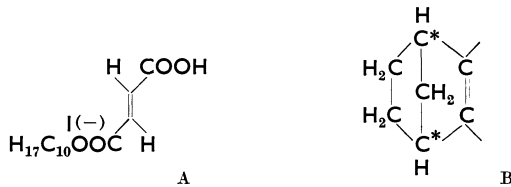
¹ Vgl. Kap. I, S. 72, Anm. 1.

oder von unten, mit größerer Geschwindigkeit ablaufen, so daß im Endergebnis nicht ein Racemat, sondern eine aktive Verbindung entsteht.

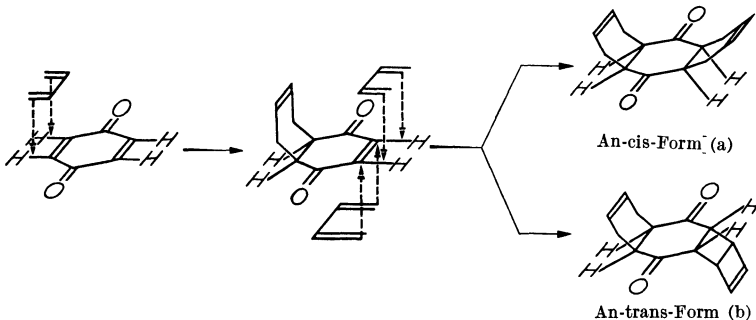


Da die Wirkung des Asymmetriezentrums auf die addierende Doppelbindung durch die Gruppe $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$ abgeschwächt wird, ist der beobachtete Effekt bei A klein.

Anders aber in dem für die Diensynthese gegebenen Fall, in dem sich die Asymmetriezentren in direkter Nachbarschaft zur reagierenden Doppelbindung befinden (B).

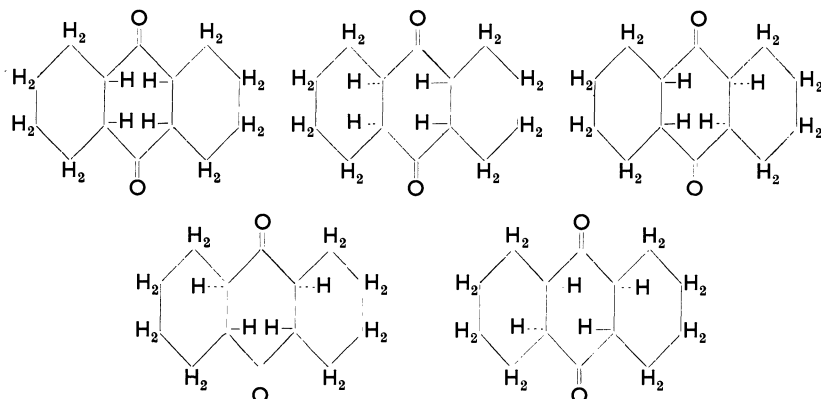


Außerdem trägt der kompakte, kugelförmige Aufbau des Systems B dazu bei, die selektive Addition in bisher unbekanntem Maß zu steigern. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den *Additionen eines Diens an Chinone*. In der ersten Stufe, der Bildung des Dienchinons, begegnen uns keine neuen Erscheinungen, wohl aber bei der Aufnahme des zweiten Dienmoleküls und Bildung eines Bis-dien-chinons. Die Ringverzweigungsstellen sind ebenfalls wieder Asymmetriezentren und steuern die zweite Reaktion. Je nachdem, ob die zweite Reaktion von der gleichen Seite der Chinonebene erfolgt wie die des ersten oder auf der anderen Seite, entstehen zwei sterisch verschiedene Anordnungen:



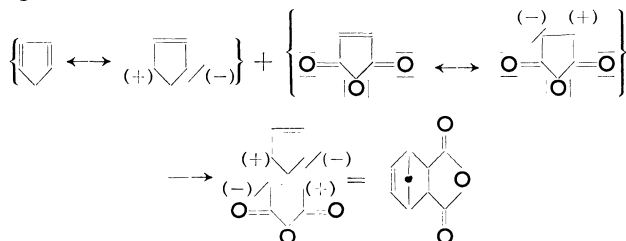
Da diese Art der Isomerie durch ganze Ringe bedingt ist, nennt sie **ALDER annellare cis-trans-Isomerie** und bezeichnet die beiden Typen als *an-cis-* oder *an-trans-*Addition. Beide Typen a und b konnten am

Dodekahydroanthrachinon, von dem es insgesamt fünf isomere Formen gibt, verwirklicht werden.



Sehr wahrscheinlich entsteht bei der Addition des zweiten Dienmoleküls erst die an-cis-Form, die sich dann in die an-trans-Form unter Umklappen eines ganzen Ringes umlagern läßt. Wir sehen, daß neben das allgemein gültige cis-Additionsprinzip und das allgemeine Orientierungsschema als drittes sterisches Auswahlprinzip die an-cis-Addition tritt.

Diese sterischen Verhältnisse bei den Dienreaktionen werfen ein Licht auf den vermutlichen *Reaktionsablauf* selbst. Da die Orientierung der Reaktionsteilnehmer im Sinne einer maximalen Anhäufung von π -Elektronen erfolgt, müssen die gegenseitigen Anziehungskräfte beider Doppelbindungssysteme bestimmend für den Reaktionsablauf sein. Die dienophile Komponente, z. B. das Maleinsäureanhydrid, ist zwar ein polares Molekül, nicht aber das Dien. Daher kommt ein einfacher Richteffekt nicht zur Erklärung der Reaktion in Betracht. Es müssen vielmehr *Induktions- und Dispersionseffekte* eine maßgebende Rolle bei der Diensynthese spielen. Diese Effekte lassen sich nach WASSERMANN¹ abschätzen, wobei sich zeigt, daß die zwischen den beiden Molekülen auftretenden Anziehungskräfte im Falle einer endo-Orientierung (z. B. beim Cyclopentadien-Maleinsäureanhydrid) größer als bei der exo-Anordnung sind. Die Wirkung der Induktions- und Dispersionskräfte kann man nach B. EISTERT² mit folgenden Grenz-anordnungen veranschaulichen:

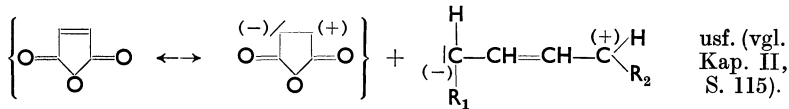


¹ WASSERMANN: Trans. Faraday Soc. **34**, 128 (1938) — Soc. **138**, 1028 (1936).

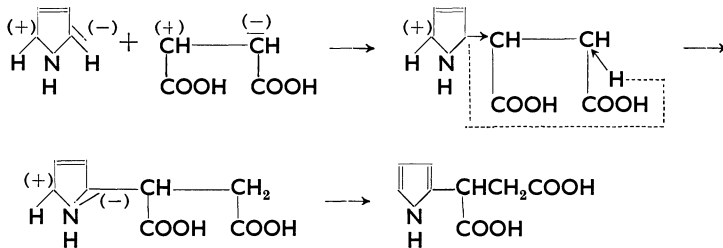
² Vgl. B. EISTERT: Buch, S. 110; Zit. S. 2.

Die Dispersionskräfte hingegen müssen für die Dimerisation des dipollosen Cyclopentadienmoleküls und ähnlicher Verbindungen allein verantwortlich sein¹.

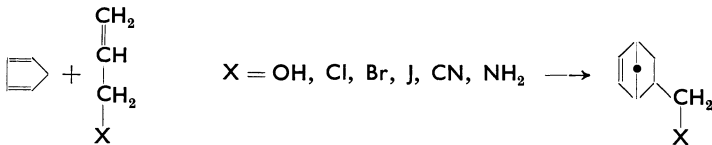
Nehmen an der Diensynthese unsymmetrische Komponenten teil, so kann an die Stelle der Diensynthese eine Polymerisation zu langkettigen Molekülen, eine *Mischpolymerisation* über ein bimolekulares labiles Zwischenprodukt treten.



Ist das Dien ein Pyrrol oder ein ähnliches Ringsystem, so findet aus diesem Zwischenprodukt unter Protonwanderung eine Stabilisierung statt, wir haben dann die „*substituierende Addition*“ vor uns.



Neuerdings zeigten ALDER und WINDEMUTH², daß auch *Allylverbindungen* sich an den Dienreaktionen beteiligen können. So entsteht z. B. aus Cyclopentadien und Allyl-alkohol, -chlorid, -cyanid oder -amin ein Kondensationsprodukt:



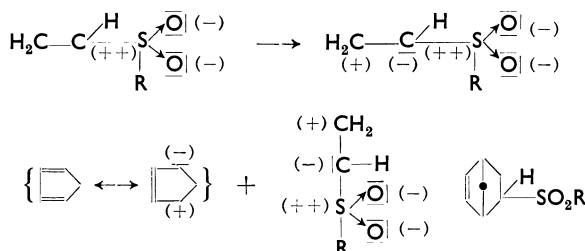
Da die sterischen Verhältnisse dieser Additionen ebenfalls nach dem endo-cis-Additionsprinzip verlaufen, andererseits die dienophile Komponente außer der addierenden keine andere orientierende Doppelbindung mehr enthält, könnte man annehmen, daß die einsamen Elektronenpaare der Schlüsselatome in den dienophilen Komponenten die Funktion der „orientierenden Doppelbindung“ übernehmen. Da es aber nach neuen Ergebnissen von ALDER, RICKERT und WINDEMUTH³ gelingt, *Sulfonyl*

¹ Siehe hierzu CH. DUFRAISSE: C. **1939 I**, 2166. — Ferner KISTIAKOWSKY u. Mitarb., J. chem. Physics **5**, 682 (1937).

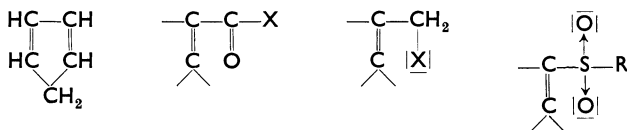
² ALDER u. WINDEMUTH: B. **71**, 1939 (1938).

³ ALDER, RICKERT u. WINDEMUTH: B. **71**, 2451 (1938). Auch α, β -unge-sättigte Nitroverbindungen $\text{RCH}=\text{CHNO}_2$ sowie Thioäther gehen die Diensynthese ein.

Verbindungen des Typus $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SO}_2-\text{R}$ als dienophile Komponenten glatt in Reaktion zu bringen, dürfte der Grund für die Wirksamkeit der Substituenten X in anderer Richtung zu suchen sein. Denn in der Sulfonylgruppe sind keine „Doppelbindungen“ vorhanden, dagegen ist die S→O-Bindung semipolar. Hierdurch werden die π -Elektronen der Äthylendoppelbindung durch Induktionseffekte in Richtung auf reaktionsfähige polare Grenzordnung verschoben:



Somit kennt man jetzt vier Typen von dienophilen Komponenten:



Hierin kommt deutlich zum Ausdruck, daß als Träger der Dienreaktionen die π -Elektronen anzusprechen sind, deren Reaktionsfähigkeit durch induktive Effekte benachbarter Atome beträchtlich gesteigert werden kann.

Neben den großen präparativen Vorteilen, die aus der mannigfaltigen Anwendungsmöglichkeit der Diensynthesen entstanden sind und in Zukunft noch zu erzielen sein werden, haben die stereochemischen Gesetzmäßigkeiten wichtige Beiträge zur theoretischen organischen Chemie geliefert. Beherrscht wird die Diensynthese von dem Ausgleichstreben zweier energiereicher Verbindungen, die unter Zusammentritt zu einem cyclischen Stoff ein energieärmeres, stabiles Gebilde ergeben, obgleich dabei die Konjugation der Doppelbindungen unterbrochen wird.



C. Das aromatische Bindungssystem.

Infolge der besonderen chemischen und physikalischen Eigenschaften konjugierter Doppelbindungssysteme wird man auch dann, wenn diese Kette konjugierter Doppelbindungen ringgeschlossen ist, ein besonderes Verhalten der entstehenden Bindungssysteme erwarten können. Das ist auch, wie das Beispiel des Cyclohexatriens, des Benzols, in aller Eindringlichkeit lehrt, in weitem Umfang der Fall. Wir wenden uns daher der Besprechung dieser sogenannten „aromatischen“ Verbindungen zu.

1. Theorien des Benzols, benzoider, kondensierter und „gemischter“ Systeme.

Die zum Ring geschlossene Kette von drei konjugierten Doppelbindungen bietet schon in ihrem einfachsten Vertreter, dem Cyclohexatrien oder *Benzol*, solche Besonderheiten, daß die eingehende Besprechung dieser Verbindung und ihrer Derivate gerechtfertigt ist.

a) Die KEKULÉsche Benzolformel.

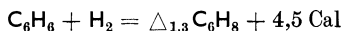
Das Problem, welche Formel dem Benzol als „einzig richtige“ zukommt, hat seit der Aufstellung der ersten Benzolformel durch A. KEKULÉ¹ im Jahre 1865 von den verschiedensten Seiten immer wieder neue Bearbeitung gefunden. Je mehr experimentelles Material zur Stützung der einen oder der anderen Benzolformel zusammengetragen wurde, desto klarer wurde, daß keine der vielen aufgestellten Formeln allein imstande war, alle Erscheinungen des physikalischen und chemischen Verhaltens des Benzols restlos zu deuten. Schließlich einigte man sich dahin, als beste Formel die schon von KEKULÉ gegebene  anzusehen mit der Einschränkung, daß eine Festlegung der Doppelbindungen wegen der Nichtexistenz von isomeren o-Di-Derivaten nicht möglich ist, also die beiden Formeln  einen gleichberechtigten Ausdruck für die Struktur des Benzols darstellen. Während aber ein offenkettiges konjugiertes Doppelbindungssystem eine äußerst reaktionsfreudige Bindungsart darstellt, ist dies bei der zu einem 6-Ring geschlossenen Kette von drei konjugierten Doppelbindungen nicht der Fall. Trotz des relativ niedrigen Wasserstoffgehaltes ist die Verbindung abgesättigt, reaktionsträge². Beispielsweise reagiert das Benzol nicht wie das offene Hexatrien unter sofortiger Addition mit Brom, auch gegen KMnO₄ ist es in der Kälte durchaus beständig. *Die Reaktionen des Benzols* sind also nicht die eines Cyclohexatriens, sondern *spiegeln einen ausgeglichenen Bindungscharakter* des „aromatischen“ Systems wider. Trotzdem lassen sich unter bestimmten Bedingungen im Benzolkern auch drei Doppelbindungen nachweisen, wie z. B. bei der zu drei Molekülen Glyoxal führenden Ozonisation³. Eine aufeinanderfolgende Aufhebung der einzelnen Doppelbindungen des Benzols durch stufenweise Hydrierung gelingt besonders leicht bei einer Reihe von Benzolderivaten, den Dicarbonsäuren. Die entstehenden Derivate der Di- und Tetrahydrobenzole zeigen aber ein gänzlich verändertes chemisches Verhalten im Vergleich zu offenkettigen Verbindungen. Die Dihydroderivate geben z. B. so leicht ihren Wasserstoff ab unter Rückbildung des aromatischen Systems, daß sie Reduktionsmittel darstellen⁴.

¹ KEKULÉ, A.: A. **137**, 158 (1865/66). ² KEKULÉ, A.: A. **162**, 86 (1872).

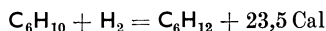
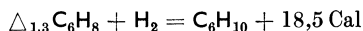
³ HARRIES u. WEISS: B. **37**, 3431 (1904).

⁴ BAEYER, A. V., u. HERB: A. **258**, 1 (1890). — BAEYER: A. **258**, 145 (1890). — BAEYER: A. **269**, 145 (1892).

Interessant sind die energetischen Verhältnisse bei dieser *stufenweisen Hydrierung des Benzols*¹. Die zur Dihydrostufe führende Hydrierung des Benzols zeigt einen ungewöhnlich *kleinen* Wert der Wärmetönung



während die übrigen Stufen zwar eine größere Wärmetönung ergeben, die aber immer noch wesentlich kleiner ist als die, welche eine isolierte Doppelbindung liefert:



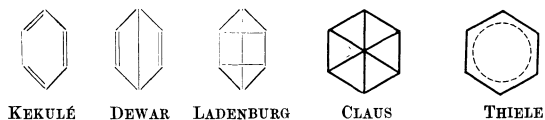
Hexen:



Die Unterschiede der beiden letzten Wärmetönungen der Benzolhydrierung (18,5; 23,5 Cal) sind verständlich; denn die Aufhebung eines konjugierten Systems, das ja im $\Delta_{1,3}\text{-C}_6\text{H}_8$ vorliegt, ergibt immer eine kleinere Hydrierungswärme als die Aufhebung einer isolierten Doppelbindung. Lediglich die erste Stufe der Hydrierung fällt aus dem üblichen Rahmen heraus und zeigt an, daß der Aufhebung des „aromatischen“ Bindungssystems ein ganz besonderer Widerstand entgegengesetzt wird. Der aromatische Bindungszustand ist von allen diesen Systemen der energieärmste und daher der bei allen Reaktionen bevorzugte.

Diese kurzen Ausführungen lassen erkennen, daß unter bestimmten Bedingungen sich also Doppelbindungen im Benzolmolekül nachweisen lassen. *Der Unterschied zwischen einem konjugierten Doppelbindungssystem und einem aromatischen liegt demnach nicht im Grundsätzlichen, sondern mehr in quantitativer Hinsicht.*

Ein Verständnis für den besonderen ausgeglichenen Bindungszustand des Benzols im Rahmen der klassischen Valenzlehre gibt die THIELESche Formel³, die als größter Erfolg der THIELESchen Theorie angesehen werden kann⁴. Diese Formel läßt erkennen, daß keine der vorgeschlagenen Strukturen den wahren Bindungszustand des Benzols wiedergibt, wie etwa die Formeln von KEKULÉ, DEWAR, CLAUS, LADENBURG u. a. Es ist eben eine völlig gleichmäßige Bindungsverteilung im Benzolkern vorhanden, so daß nach außen hin keine merklichen „Valenzkräfte“ oder „Partialvalenzen“ auftreten.



¹ STOHMANN, F.: J. pr. (2) **43**, 13, 538 (1891); **45**, 475 (1892); **48**, 447 (1893).
 — ROTH, W. A.: A. **407**, 145 (1915).

² $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_3 + 30,0 \text{ Cal}$, WARTENBERG, H. v., u. G. KRAUSE: Ph. Ch. (A) **151**, 105 (1930).

³ THIELE, J.: A. **306**, 87 (1899).

⁴ Diese Formel gibt allerdings die Besonderheit des Benzols gegenüber dem Cyclooctatetraen bzw. Cyclobutadien nicht wieder. Vgl. später S. 192.

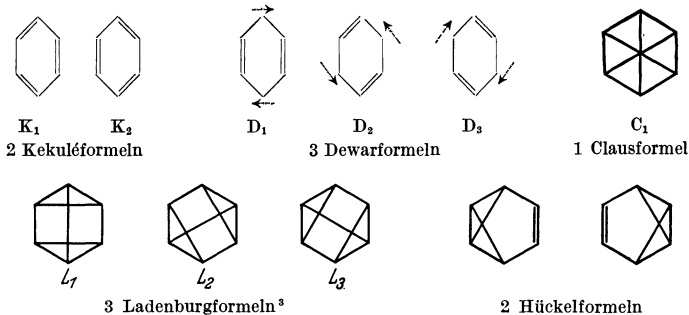
Wegen der Unsicherheit der physikalischen Grundlagen der THEILESchen Theorie ist es aber wesentlich, nach einer neuen, sicher begründeten Theorie des Bindungszustandes „aromatischer“ Systeme zu suchen. Diese Deutung ist auf quantenmechanischer Grundlage in den letzten Jahren von E. HÜCKEL¹ und von L. PAULING² und Mitarbeitern gegeben worden. Sie ist zugleich der mathematische Ausdruck für das aus der Mesomerielehre abgeleitete Bild.

b) Mesomerie und wellenmechanische Deutung des Benzols.

Wie früher (Kap. II, S. 95) dargelegt wurde, enthält jede C=C-Doppelbindung nach der Elektronentheorie zwei Arten von Elektronen (σ - und π -Elektronen), die sich durch die verschiedene Symmetrie der Ladungsverteilung unterscheiden. Nach dem von L. PAULING vorgeschlagenen „ersten“, recht anschaulichen *Näherungsverfahren*, das hier nur angedeutet werden kann, geht man dabei folgendermaßen vor:

Von den insgesamt 30 Elektronen (der äußeren Schale), die durch die 6 C- und 6 H-Atome im Benzol mitgebracht werden, bleiben nach Herstellung der einfachen Atombindungen noch 6 Elektronen übrig.

Wenn man diese 6 π -Elektronen auf die einzelnen Ring-C-Atome verteilt, kommt man zu folgenden Formelbildern für das Benzolmolekül:



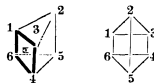
Solange keine Wechselwirkung zwischen den π -Elektronen besteht, mit anderen Worten, die C-Atome weit genug voneinander entfernt sind, kommt allen diesen Anordnungen die gleiche Energie zu. Jede von ihnen entspricht dann einer Gesamteigenfunktion der 6 π -Elektronen, deren Spins paarweise antiparallel zueinander stehen⁴.

Diese Gesamteigenfunktionen der 6 π -Elektronen, die den verschiedenen Grenzanordnungen zukommen, sind aber aus quantenmechanischen Gründen voneinander in der Weise abhängig, daß durch 5 dieser

¹ HÜCKEL, E.: Zusammenfassende Darstellung. Z. El.Ch. **43**, 759ff (1937). Dort weiteres Schrifttum.

² PAULING, L.: J. chem. Physics **1**, 280 (1933).

³ Entspricht der Prismenformel des Benzols. Da das Benzol in Wirklichkeit eben aufgebaut ist, trifft die obige Grenzformel nicht ganz das, was LADENBURG mit seiner Formel meinte.



⁴ Benzol ist diamagnetisch.

Funktionen die übrigen gegeben sind. Für diese 5 unabhängigen Gesamteigenfunktionen wählt man am besten die den beiden Kekulé- und den drei Dewarformeln entsprechenden Funktionen. Nach einem Vorschlag von PAULING nennt man diese 5 „Grenzformeln“ auch „kanonische Formeln“¹.

Das Bild wird in mathematischer Beziehung wesentlich verwickelter, wenn man zu den realen Verhältnissen übergeht. Sobald nämlich die bis jetzt getrennt gedachten C-Atome einander genähert und in Wechselwirkung miteinander gebracht werden, sind diese 5 Funktionen keine Eigenfunktionen mehr. Vielmehr entspricht einem bestimmten Molekülzustand nicht mehr eine der früheren Eigenfunktionen, sondern erst die „Überlagerung“ aller Funktionen. Erst diese Überlagerung aller Grenzformeln führt zu einer Annäherung an die wirklichen Verhältnisse. Der wahre Zustand liegt demnach zwischen allen denkbaren formulierbaren Grenzzuständen, das *Benzol* ist somit ein *typisches mesomeres System*. Dabei haben die „kanonischen“ Grenzformeln einen wesentlichen Beitrag zum gesamten mesomeren System zu geben.

Berechnet man die Wechselwirkungsenergie der π -Elektronen einmal so, als ob nur eine Kekuléformel vorhanden wäre und ein zweites Mal unter gleichzeitiger Berücksichtigung aller 5 kanonischen Formeln, so erhält man für den Grundzustand des Moleküls zwei verschiedene Energien. Der Unterschied der beiden Energien, der den Gewinn an Energie bei Berücksichtigung der 5 kanonischen Formeln gegenüber einer einzelnen Kekuléformel zum Ausdruck bringt, wird vielfach als Resonanzenergie, von E. HÜCKEL wegen des leicht zu Mißverständnissen führenden Resonanzbegriffs als Sonderanteil der Energie W_s bezeichnet. In ihm kommt demnach die Bevorzugung des mesomeren Zustandes, des Zwischenzustandes, gegenüber einer Grenzformel zum Ausdruck. W_s berechnet sich zu $1,106 \cdot J$, und mit $J = 33,5 \text{ Cal/Mol}$ wird $W_s = 37 \text{ Cal/Mol}^2$. *Das Benzol ist also um 37 Cal energieärmer als ein fiktives Cyclohexatrien mit lokalisierten Doppelbindungen.*

Das Bild, das die quantenmechanische Behandlung des Benzols uns von dem wirklichen Zustand des Moleküls gibt, ist zwar nicht mehr ganz einfach. Wegen der Nichtberücksichtigung der polaren Formeln³ und der Polarisierbarkeit des Moleküls sind aber die wahren Verhältnisse noch wesentlich verwickelter. Wir wenden uns daher dem „zweiten“ Näherungsverfahren zu, das auch diese für das chemische Verhalten besonders wichtigen Grenzanordnungen berücksichtigt.

Bei dem *zweiten*, von E. HÜCKEL⁴ benutzten *Näherungsverfahren* ordnet man, wie wir schon beim Äthylen gesehen haben, die π -Elektronen nicht einzelnen Atomen, sondern dem gesamten ungesättigten System zu. Die jedem π -Elektron zugehörige Eigenfunktion und damit räumliche Ladungsdichte verteilt sich durch das ganze Molekül über alle Atome, die miteinander „konjugiert“ sind. Führt man dieses Ver-

¹ Siehe hierzu S. W. WHELAND: J. chem. Physics **3**, 356 (1935).

² J ist das Austauschintegral; vgl. hierzu E. HÜCKEL: Z. El.Ch. **43**, 761 (1937).

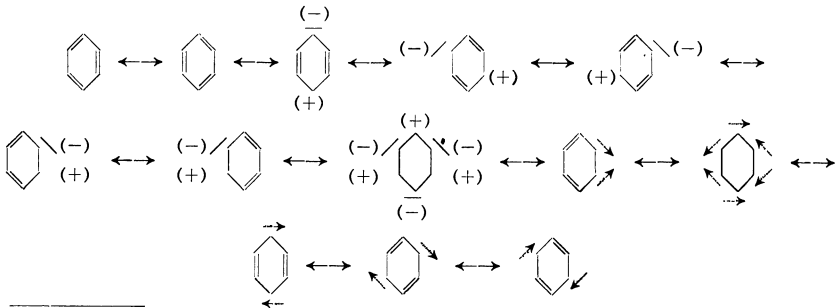
³ SLATER, J.: Physic. Rev. **34**, 1293 (1929).

⁴ HÜCKEL, E.: Zit. vgl. Anm. 2.

fahren am Benzol durch, so erhält man eine abgeschlossene innere Elektronengruppe von *sechs* bindenden Elektronen. Daraus folgt sofort die Gleichwertigkeit aller C—C-Bindungen im Benzolkern, es erscheint also hier die alte THIELESCHE Formel des Benzols wieder, nun aber als symbolischer Ausdruck des *Zwischenzustandes* des aromatischen Systems. Nach E. HÜCKEL ist die Zahl 6 der abgeschlossenen inneren π -Elektronengruppe für die neue Quantentheorie durchaus charakteristisch¹. Dieser Zahl 6 werden wir bei der Besprechung anderer Ringverbindungen von aromatischem Charakter wieder begegnen².

Im Benzol sind daher keine der Kekulé- oder Dewarformeln usw. real vorhanden, erst ihre Überlagerung ergibt den im zweiten Näherungsverfahren durch die Zahl 6 ausgezeichneten, energieärmsten Zustand mit einem abgeschlossenen inneren π -Elektronensextett. Die im zweiten Verfahren hervortretende Elektronensextettbildung bringt den besonderen „aromatischen“ Charakter des Benzolringsystems in derselben Weise dem Verständnis nahe, wie das Elektronenoktett der Atome den Edelgas-Charakter zur Anschauung bringen soll.

Wie schon bei der Behandlung des Äthylens nach dem zweiten Näherungsverfahren gezeigt wurde, treten auch beim Benzol, wie hier nicht näher ausgeführt werden kann, zu den schon genannten Grenzanzordnungen noch angeregte Anordnungen mit antiparallelen Spins³ sowie im besonderen solche mit einer polaren Ladungsverteilung im Molekül. Dazu kommen noch die aus der Kombination beider Möglichkeiten hervorgehenden „gemischten“ Grenzanzordnungen. Allerdings ist die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten der einzelnen Grenzformeln sehr verschieden; sahen wir doch bei dem ersten Näherungsverfahren, daß für den Grundzustand des Benzolmoleküls vor allem die beiden Kekulé- und die drei Dewarformeln wesentlich sind. Die wichtigsten mesomeren Grenzanzordnungen des Benzols sind folgende:



¹ Vgl. auch O. SCHMIDT: Ph. Ch. (B) **39**, 59 (1938).

² Die Ursache für das Auftreten der Zahl 6 bei Ringen ebenso wie die Zahl 8 für eine abgeschlossene Elektronengruppe eines Atoms ist darin zu sehen, daß hier der Zustand tiefster Energie erreicht wird, der das Impulsmoment Null (Nebenquantenzahl $l = 0$) besitzt und nicht entartet ist. Da bei Atomen Kugelsymmetrie, bei Ringen nur eine Symmetrieachse vorhanden ist, wird im ersten Fall das abgeschlossene Elektronenoktett ($2 + 6$), im zweiten Fall dagegen das abgeschlossene innere Elektronensextett ($2 + 4$) ausgebildet.

³ Anordnungen mit parallelen Spins dürften keine wesentliche Rolle spielen. Vgl. später „Valenztautomerie“, S. 304.

Insgesamt stellt sich daher das Bild des Zustandes eines Benzolmoleküls als recht kompliziert dar. Für die Richtigkeit dieser Auffassung des ausgeglichenen Bindungszustandes des Benzols lassen sich die *Ergebnisse einiger physikalischer Methoden* heranziehen. Aus den röntgenographischen Untersuchungen folgt, daß das Benzolmolekül ein flaches Scheibchen, ein regelmäßiges Sechseck ist, dessen Kantenlänge $1,37 \text{ \AA}$ beträgt¹. Wesentlich ist nun, daß der Unterschied zwischen der einfachen und doppelten Kohlenstoffatombindung, den man entsprechend der **KEKULÉ**-schen Formulierung als cyclisches Hexatrien erwarten sollte, vollständig verschwunden ist. Diese Verhältnisse erinnern an die Angleichung der Atomabstände in den Polyenen², nur daß hier die Angleichung eine vollkommenere ist. *Wir können also im Benzol die einzelnen Doppelbindungen nicht mehr festlegen, es ist ein mesomeres, energiearmes und innerlich ausgeglichenes Bindungssystem vorhanden, das man durch die Kekuléformeln nur eingrenzend beschreiben kann.* Zu demselben Ergebnis haben auch die Untersuchungen der Ramanspektren von deuterierten Benzolen geführt³. Den *Gittertyp des Benzolsystems* finden wir im Graphit wieder, dessen Elementarkörper aus zwei ineinandergestellten, flächenzentrierten Rhomboedern besteht. Formal kann das Diamantgitter zum Graphitgitter deformieren, wenn man längs einer Diagonalachse eine Streckung vornimmt.

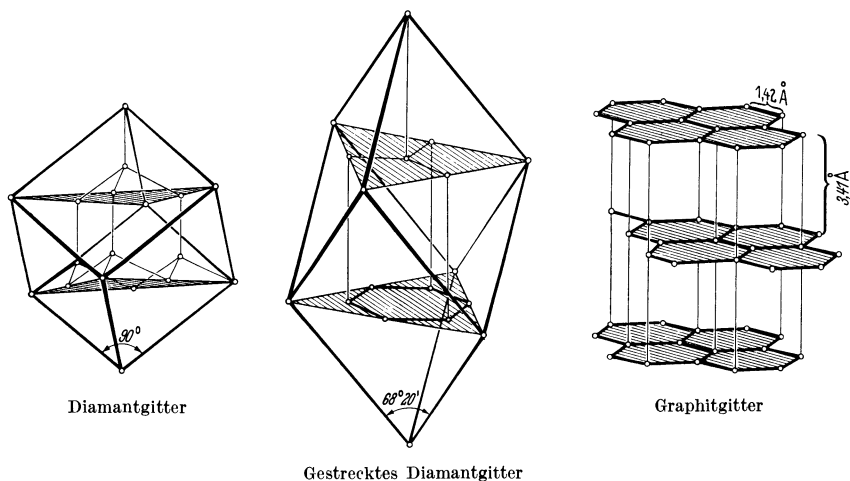


Abb. 32. Aus WITTIG: Stereochemie.

Innerhalb der Graphitebene liegen die benzolähnlichen Strukturen, deren Ebene durch die vierten C-Bindungen miteinander im Abstand

¹ Elektronenbeugungsaufnahmen liefern einen Wert von $1,39 \text{ \AA}$. SCHOMAKER, V., u. L. PAULING: Am. Soc. **61**, 1769 (1939). Im Hexa-chlorbenzol ist der C—C-Abstand $1,41 \text{ \AA}$. BROCKWAY, L. O., u. K. I. PALMER: Am. Soc. **59**, 2181 (1937). — Vgl. ferner J. E. LENNARD-JONES u. C. A. COULSON: Trans. Faraday Soc. **35**, 81 (1939). — Krystallstruktur des Hexamethylbenzols: BROCKWAY, L. O., u. J. M. ROBERTSON: Soc. **1939**, 1324.

² Vgl. S. 126.

³ Z. B.: A. KILT u. A. LANGSETH: C. **1938** **1**, 1765 — J. chem. Physics **5**, 925.

von 3,41 Å verknüpft sind. Da diese Entfernung größer als der gegenseitige Abstand in den Ringen ist (1,42 Å), erklärt sich auch die blättrige Graphitstruktur im Gegensatz zum Diamanten mit seinem nach allen Richtungen fest und gleichmäßig ausgebildetem Bindungssystem. — Abschließend sei nochmals darauf hingewiesen, daß das Benzol ein in der organischen Chemie einzig dastehendes Ringsystem ist. Das dem Benzol formal sehr ähnlich zusammengesetzte Cyclooctatetraen weist demgegenüber eine ganze Reihe von Besonderheiten auf, an deren Erklärung die THIELESche Partialvalenzhypothese gescheitert ist. Auf die Eigentümlichkeiten des Cyclooctatetraens kommen wir auf S. 192 zurück.

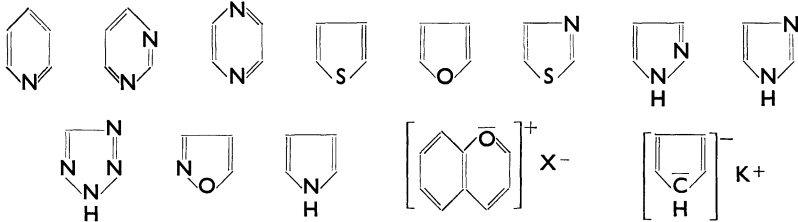
c) Benzoide Systeme.

Man kennt seit längerem eine Reihe von cyclischen Systemen, die in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten dem Benzol sehr ähnlich, „benzoid“ sind. Sie sind ebenfalls relativ gesättigte, sehr stabile Ringsysteme; man sagt, sie besitzen „aromatischen Charakter“.

Welche Ringsysteme zeigen diesen aromatischen Charakter? Es sind das vor allem folgende Verbindungen:

a) undissoziierte Moleküle (6- und 5-Ringe): Pyridin, Pyrimidin, Pyrazin, Thiophen, Furan, Thiazol, Pyrazol, Imidazol, Tetrazol, Isoxazol, Pyrrol.

b) Ionen (Kationen und Anionen): Piryliumsalze¹, Cyclopentadienkalium.



Hierzu gehören noch einige weitere Ringsysteme, die insgesamt durch die Anwesenheit von Heteroatomen, mit Ausnahme des Cyclopentadiens, ausgezeichnet sind.

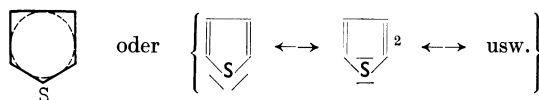
Betrachten wir zunächst das Bindungssystem eines 6-Ringes. Im *Pyridin* ist eine CH-Gruppe durch ein N-Atom ersetzt, das ein π -Elektron besitzt. So kommt in Analogie zum Benzol das innere π -Elektronensextett zustande, das zu gleichen bzw. sehr ähnlichen Erscheinungen im reaktiven Verhalten Anlaß gibt wie das π -Elektronensextett des Benzols.

Anders dagegen die 5-Ringsysteme. Wir finden zwar hier schon beträchtliche Unterschiede gegenüber dem Verhalten des Benzols, aber immerhin ist die auffallende Stabilität des Ringes gegen äußere Eingriffe ausgeprägt vorhanden. Deutlich geht dies aus dem Verhalten der teilhydrierten Ringsysteme der genannten Art hervor. In den Di-hydroverbindungen ist der gesättigte Charakter sofort verschwunden und es tritt der ungesättigte Zustand in Erscheinung, Ver-

¹ Vgl. die Besprechung der Pyrone auf S. 89.

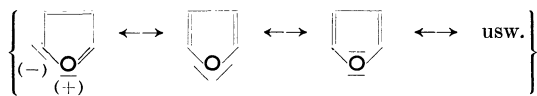
hältnisse, die wir bei der Besprechung der Benzolhydrierung schon kennengelernt haben. Da diese Heterocyclen auch bei Anwesenheit mehrerer Heteroatome, wie z. B. beim Tetrazol, immer noch aromatischen Charakter besitzen, wird man daher die Ursache hierfür in der Ausbildung eines benzoiden Ringsystems sehen und nicht allein die Natur der Heteroatome dafür verantwortlich machen können.

Jedes in einem 5-Ring eingebaute Heteroatom (O, N, S) bringt von sich aus einsame Elektronenpaare mit, von denen eines ein π -Elektronenpaar darstellt. Dieses π -Elektronenpaar des Hetero-Ringatoms füllt die zunächst unvollständige innere Sechs-Elektronengruppe¹ auf und stellt damit eine Anordnung her, die mehr oder weniger dem π -Elektronensystem des Benzols selbst ähnlich wird. So werden diese 5-Ringsysteme durch die π -Elektronen des Heteroatoms aromatisch. Im *Thiophen* ist dieser aromatische Bindungszustand durch die π -Elektronen des Schwefels so vollständig hergestellt, daß dieser 5-Ring in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften dem Benzol weitgehend ähnlich wird. Die Mesomerie des Thiophens liegt überwiegend auf seiten



des „aromatischen“ 6- π -Elektronensystems. Die Mesomerie ist aber wegen der Beteiligung des Heteroatoms nicht so vollkommen in Richtung auf den „aromatischen“ Zustand verschoben wie beim Benzol selbst. Denn Substitutionsreaktionen treten hier leichter ein als beim Benzol, ein Anzeichen dafür, daß die Beteiligung elektromerer Grenzordnungen mit wahren Doppelbindungen in stärkerem Maße als beim Benzol vorhanden ist.

Auch im *Furan* ist die Ausbildung des inneren Elektronensextetts möglich. Immerhin zeigen die hier noch leichter erfolgenden Substitutionsreaktionen, daß dieses Sextett nicht in dem Maße an der Mesomerie beteiligt ist, wie dies noch beim Thiophen der Fall ist³.

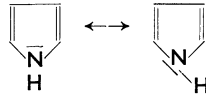


¹ Die Bedeutung der Zahl 6 hat bereits E. BAMBERGER: B. **24**, 1758 (1891) — A. **273**, 373 (1893) erkannt. — Vgl. hierzu auch W. HÜCKEL: Theoretische Grundlagen Bd. I, S. 386ff.

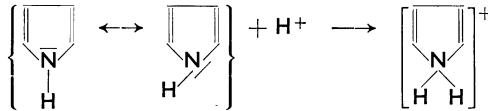
² Diese Formulierung entspricht der Kekulé-Formel des Benzols und soll den „aromatischen“ Charakter andeuten. Die im Ring befindlichen drei π -Elektronenpaare liefern das Ring-Elektronensextett.

³ Der Grund hierfür ist in der verschiedenen Elektronenaffinität des S- bzw. O-Atoms zu suchen. So lassen sich z. B. Mercaptan-Anionen sehr leicht zum Disulfid, dagegen Alkoholat-Anionen nicht zum Peroxyd oxydieren. 3-Aminofurane besitzen mehr aliphatischen als aromatischen Charakter und 3-Oxyfurane weisen keine Phenoleigenschaften auf. STEVENSON, H. B., u. I. R. JOHNSON: Am. Soc. **59**, 2525 (1937).

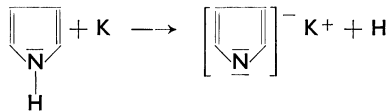
Ähnliche Verhältnisse liegen bei den *Pyrrolen* vor. Diese Verbindungen können daher aus einer elektromeren Grenzform



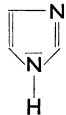
unter Aufrichtung des einsamen Elektronenpaares am Heteroatom mit Protonen (Säuren) reagieren:



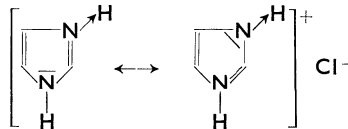
Da in diesen Kationen ein konjugiertes Doppelbindungssystem vorhanden ist, schließen sich hier Folgereaktionen, z. B. Polymerisation u. ä., an. Daraus erklärt sich die Empfindlichkeit insbesondere der beiden letztgenannten Ringsysteme gegen Säuren. Wird dagegen im Pyrrolsystem das H-Atom am Stickstoff durch Metalle ersetzt, das Pyrrol also in sein Anion übergeführt, so ändert sich an der Beanspruchung der π -Elektronen nichts. Daher wird die leichte Bildung der Metall-derivate des Pyrrols und verwandter Systeme verständlich (vgl. S. 180).



Infolge der Beteiligung der π -Elektronen des Stickstoffs an der Mesomerie im Pyrrol ist daher der protonenbindende Charakter (die Basizität!) sehr schwach ausgeprägt. Ebenso ist die Protonenbeweglichkeit (Acidität!) zwar merklich, aber immerhin noch nicht ausgesprochen vorhanden. Insgesamt zeigt also das Pyrrol amphoteren Charakter, der aber in beiden Richtungen wenig ausgeprägt ist. Daneben kennt man benzoide Systeme mit basischem Charakter, wie das Imidazol¹, und mit saurem Charakter, wie das Tetrazol. Daß basische Funktionen bei Anwesenheit mehrerer Heteroatome vorhanden sein können, erläutert die Formel des *Imidazols*:

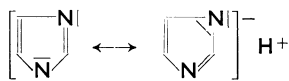


Das einsame Elektronenpaar des Stickstoffs kann ohne Aufhebung des π -Elektronensextetts ein Proton binden. Das entstehende Kation zeigt nun eine völlig gleichartige Atomgruppierung an beiden Stickstoff-



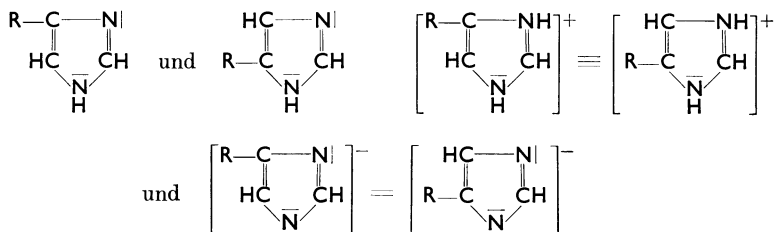
¹ Ramaneffekt des Imidazols siehe K. W. F. KOHLRAUSCH u. R. SEKA: B. **71**, 985 (1938).

atomen (Synionie im Kation vgl. später). Ebenso ist das durch Protonenabgabe entstehende Anion durch eine völlig gleiche Anordnung der Atome in beiden Grenzformeln ausgezeichnet (Synionie im Anion).

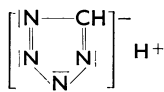


Man kann daher weder beim Kation noch beim Anion des Imidazols ein bestimmtes N-Atom als Träger der positiven oder negativen Ladung ansehen.

Es ist daher nicht möglich, vom Imidazol stellungsisomere 4- oder 5-Derivate herzustellen, da sowohl ihre Anionen wie Kationen identisch sind. Beide N-Atome sind in saurer und alkalischer Lösung gleichberechtigt, so daß hierdurch die Nichtexistenz verschiedener 4- und 5-stellungsisomerer Derivate des Imidazols verständlich ist, worauf W. HÜCKEL¹ als erster hingewiesen hat.



Der gleiche Fall liegt beim *Tetrazol* vor, dessen N-Atome im Anion gleichberechtigt erscheinen:



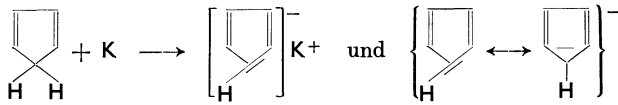
In der obigen Zusammenstellung einiger wichtiger benzoider Ring-systeme findet sich auch das *Cyclopentadien-Anion*. Das freie Cyclopentadien verhält sich, wie wir schon bei den Diensynthesen² gesehen haben, im allgemeinen wie ein offenkettiges Dien. Das Cyclopentadien selbst ist daher zu den verschiedensten Reaktionen befähigt und zeigt keineswegs aromatischen Charakter. Aber in einer besonderen Reaktion des Cyclopentadiens, nämlich in der Fähigkeit zur Ausbildung von Metallverbindungen, kommt das Streben nach einem benzoiden System zum Ausdruck³. Im Cyclopentadienkalium, das als ionisiert aufzufassen ist, besitzt das C-Atom der ursprünglichen CH₂-Gruppe ein einsames Elektronenpaar. Das Cyclopentadien-Anion ist daher imstande, vermittels dieses einsamen Carbeniat-Elektronenpaares am Auf-

¹ HÜCKEL, W.: Theoretische Grundlagen Bd. I, S. 395.

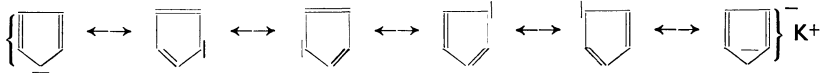
² Vgl. S. 160ff.

³ Die gleiche Reaktion gehen auch das Inden und Fluoren ein.

bau eines aromatischen Sextetts teilzunehmen und stellt sich somit in die Reihe der übrigen betrachteten benzoiden Ringsysteme.

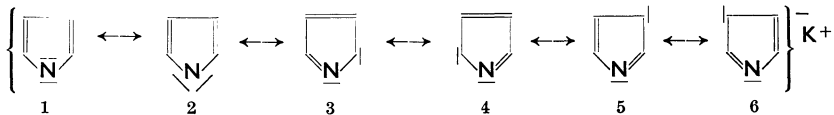


Dieses Verhalten ist sehr charakteristisch; denn in offenkettigen Dienen mit sonst gleicher Bindung und Atomordnung findet sich diese Fähigkeit zur Bildung von Metallverbindungen nicht, da hierbei kein benzolähnliches inneres π -Elektronensextett ausgebildet werden kann. Damit hängt auch das Kondensationsvermögen der CH_2 -Gruppe im Cyclopentadien mit $>\text{C}=\text{O}$ - und $-\text{N}=\text{O}$ -Gruppen zusammen, das wiederum in offenkettigen analogen Verbindungen fehlt¹. In dem Anion des Cyclopentadiens selbst hat man eine Mesomerie anzunehmen. Einige der möglichen Grenzanordnungen sind folgende:



Im Grundzustand der Moleküle sind hier alle Grenzanordnungen im gleichen Maße vertreten. Die Bindung zwischen den einzelnen C-Atomen im Ring ist überall gleich stark (symmetrische Ladungsverteilung).

Während beim Cyclopentadien erst das Anion den „aromatischen“ Charakter aufweisen kann, ist dies beim Pyrrol wegen des vorhandenen einsamen Elektronenpaares des Stickstoffs schon beim neutralen Molekül selbst möglich. Wie schon ausgeführt wurde, bildet jedoch auch das Pyrrol leicht Metallverbindungen. In dem *Pyrrol-Anion* haben wir wieder mit einer Mesomerie folgender Grenzanordnungen zu rechnen²:

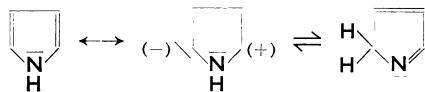


Im Gegensatz zum Cyclopentadien-Anion ist aber das Pyrrol-Anion infolge der Beteiligung des Stickstoffs nicht so symmetrisch zusammengesetzt. Daher werden am Grundzustand des Moleküls nicht alle Grenzanordnungen in gleichem Maße vertreten sein. Das Pyrrol-Anion verhält sich daher zum Cyclopentadien-Anion wie das Pyridin zum Benzol. Diese Verhältnisse werden beim Pyrrol dadurch verwickelter,

¹ Z. B. die Fulvenbildung aus Cyclopentadien und Ketonen. THIELE, J.: B. **33**, 666 (1900).

² 3–6 können als Pyrrolenin-Anionen bezeichnet werden. Kondensationen mit $\text{N}=\text{O}$ - oder CO -Verbindungen: ANGELI, ANGELICO u. CALVELLO: Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. (5) **11**, II, 16 (1902). — Vgl. auch ANGELI: Die Azoxyverbindungen. Verlag Ferd. Enke, Slg. chem. u. techn. chem. Vorträge **17**, 315 (1912). — COLACCCHI: Gazz. chim. ital. **42**, I, 10 (1912) u. Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. (5) **21**, I, 600 (1912). — Vgl. auch J. THIELE: A. **319**, 229 (1901).

daß neben der Mesomerie noch eine Tautomerie mit der *Pyrrolenin-form* besteht¹.



Es ist möglich, daß das H-Atom des Stickstoffs in einer Art Brücke zwischen der Pyrrol- und Pyrroleninform angeordnet ist. (Vgl. H-Brücken Kap. II, S. 145.)

Das Hinstreben nach der für diese Ringe charakteristischen Benzolstruktur mit einem inneren π -Elektronensextett ist daher der tiefere Grund für die Benzolähnlichkeit einiger 6- und 5-Ringsysteme. Dabei wird in den meisten Fällen das fehlende π -Elektronenpaar von den Hetero-Ringatomen N, O, S geliefert, gelegentlich aber auch durch den Übergang in einen anioniden Zustand wie beim Cyclopentadienkalium oder in einen kationiden Zustand, wie bei den Pyryliumverbindungen, zur Verfügung gestellt. Daß die Zahl 6 hier eine besondere Rolle spielt, erkannte übrigens schon BAMBERGER², der diese Ringe durch ein System von 6 „potentiellen Valenzen“ darstellte.



d) Kondensierte Systeme.

Auch für eine Reihe weiterer aromatischer Verbindungen mit kondensierten Ringen, wie z. B. Naphtalin, Anthracen, Phenanthren usw. muß eine sinngemäße Übertragung der am Benzol und den benzoiden 5- und 6-Ringen gewonnenen Erkenntnisse möglich sein. Beginnen wir mit der Untersuchung des Bindungszustandes des *Naphtalins*:

Die Übertragung der KEKULÉSchen Schreibweise auf das Naphtalin führt hier zu Formelausdrücken, die untereinander eine verschiedene Anordnung der Doppelbindungen besitzen, z. B.



Zum Beweis für das Vorliegen eines aromatischen Systems³ lassen sich hier ebenso wie beim Benzol thermochemische Messungen der stufenweisen Hydrierung des Naphtalins heranziehen⁴. Im Gegensatz zum Benzol

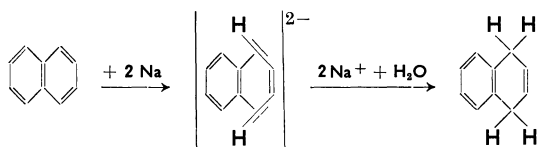
¹ Vgl. hierzu W. HÜCKEL: Grundlagen. 2. Aufl. Bd. I, S. 386ff. (1934). — MILONE u. MÜLLER: Gazz. chim. ital. **65**, 241 (1935). — KROLLPFEIFFER, F.: B. **71**, 597 (1938).

² BAMBERGER: vgl. Zit. S. 177.

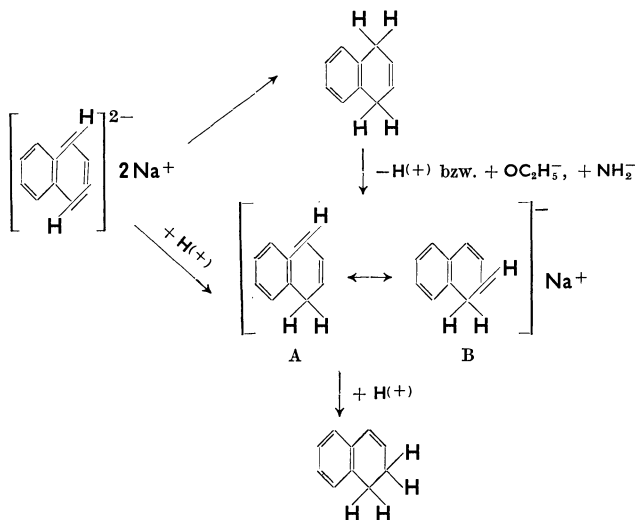
³ Abgeleitet aus dem reaktiven Verhalten: FIESER u. Mitarb.: Am. Soc. **53**, 4080 (1931); **57**, 1459 (1935). — FRIES u. BESTIAN: B. **69**, 715 (1936) — A. **533**, 72 (1938).

⁴ ROTH, W. A.: A. **407**, 172 (1915).

kann man bereits den Kohlenwasserstoff selbst mit alkalisch nascierendem Wasserstoff unter Bildung von Hydroderivaten angreifen, es entsteht zunächst das 1,4-Dihydronaphtalin¹. Da eine gleiche Reduktion auch mit Alkalimetallen durchführbar ist², dürfte hier der Reaktionsweg über ionisierte Alkalimetall-Additionsprodukte verlaufen:



Daneben entsteht meist Δ_1 -Dihydronaphtalin. Die genauere Untersuchung dieser Reaktionen durch W. HÜCKEL³ hat folgendes wichtige Ergebnis für die in fl. NH₃ durchgeführten Additionen geliefert: das zunächst entstehende Naphtalin-1,4-dinatrium gibt nach Einfangen eines Protons ein mesomeres Anion (A \leftrightarrow B), aus dem durch weitere Protonaufnahme Δ_1 -Dihydronaphtalin entstehen kann. Aber auch das Δ_2 -Dihydronaphtalin kann durch Abgabe eines Protons an ein in der Reaktionslösung vorhandenes OC₂H₅- oder NH₂-Anion wieder das gleiche mesomere Anion A \leftrightarrow B geben, so daß die Entstehung des Δ_1 -Dihydronaphtalins auf zwei Wegen möglich ist und Δ_2 -Dihydronaphtalin nicht unbedingt eine Zwischenstufe auf dem Wege zur Bildung des Δ_1 -Dihydroproduktes sein muß.



Auch die Tatsache, daß die Bildung des Δ_1 -Stoffes erst zum Zeitpunkt einer beginnenden Ammonolyse beobachtet wird, schließt die

¹ BAMBERGER, E.: A. **257**, 1 (1890). — THIELE, J.: A. **306**, 136 (1899).

² SCHLENK, W.: A. **463**, 91 (1928). — Vgl. auch WOOSTER u. F. B. SMITH: Am. Soc. **53**, 179 (1931). (Arbeiten in fl. NH₃). — Vgl. W. HÜCKEL: A. **540**, 157 (1939).

³ HÜCKEL, W.: A. **540**, 157 (1939).

Erklärung einer direkten Entstehung über das Naphtalin-1,2-dinatrium oder dessen Anion aus. Die Addition des Alkalimetalls erfolgt also im Naphtalinsystem an den Stellungen 1,4, wobei die meist beobachtete Bildung des 1,2-Dihydroproduktes indirekt auf verschiedenen Wegen aus dem primären 1,4-Additionsprodukt erfolgen muß.

Da bei der Bildung des Δ_1 -Dihydronaphtalins ein „konjugiertes“ System entsteht, ist die Neigung zur Bildung dieses Stoffes groß¹. Das Δ_1 -Dihydronaphtalin läßt sich zum Tetrahydronaphtalin (Tetralin) weiter reduzieren. Im Tetralin ist wieder ein Benzolkern vorhanden, der einer Wasserstoffaufnahme nur mit energisch wirkenden Katalysatoren zugänglich ist. Schließlich entsteht das Dekahydronaphtalin (Dekalin), von dem man zum Oktahydronaphtalin gelangen kann. Die von W. A. ROTH² gemessenen Verbrennungswärmen reiner Stoffe ergeben die Hydrierungswärmen, von denen die der ersten Hydrierungsstufe ebenso wie beim Benzol ungewöhnlich klein ist. Schon hieraus läßt sich für das Grundsystem ein energieärmer stabiler Zustand, ein aromatisches Bindungssystem, ableiten.

Diese Metalladditionen, die im Endergebnis zu hydrierten Kohlenwasserstoffen führen, lassen sich an geeigneten Benzolderivaten und am Terphenyl durchführen, wie E. MÜLLER als erster gezeigt hat³. Später gelang dann auch die Übertragung dieser Versuche auf das Naphtalin.

Zahlreiche chemische Erfahrungen an substituierten Naphtalinen ließen den Gedanken entstehen, daß die beiden Ringe nicht die gleiche symmetrische Bindungsart besitzen. Schon der stufenweise Verlauf der Hydrierung zeigt, daß erst der eine, dann der andere Kern angegriffen wird. Daher stellte man neben der symmetrischen ERLENMEYERschen Formel noch eine zweite „un“-symmetrische, o-chinoide Formel auf und bemühte sich, die Entscheidung zugunsten der einen oder der anderen Anordnung auf chemischem Wege zu treffen. Spätere Untersuchungen⁴ zeigten dann, daß z. B. die Hydrierung von Naphtalinderivaten stark von der Art des Katalysators abhängig ist, ob der substituierte oder nichtsubstituierte Kern zuerst angegriffen wird. Allgemein spricht das reaktive Verhalten des Naphtalins und seiner Derivate wie auch das Ergebnis physikalischer Untersuchungsmethoden (z. B. Ramaneffekt) für das bevorzugte Vorhandensein der symmetrischen ERLENMEYER-Formel⁵. Die elektronentheoretische Deutung des Bindungszustandes des Naphtalinsystems trägt auch der anderen unsymmetrischen Formulierung Rechnung, die man zur Erklärung des chemischen Verhaltens aufgestellt hat. Es liegt im Naphtalin ebenso

¹ STRAUS, F., u. L. LEMMEL: B. **46**, 233, 1051 (1913); **54**, 25 (1921).

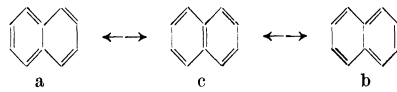
² ROTH, W. A.: Zit. S. 181.

³ Vgl. hierzu: A. **463**, 95 (1928); ferner MORTON u. FALLWELL: Am. Soc. **59**, 2387 (1937) u. WALKER u. SCOTT: Am. Soc. **60**, 951 (1938).

⁴ WILLSTÄTTER u. HATT: B. **45**, 1471 (1912). — WILLSTÄTTER u. KING: B. **46**, 527 (1913). — WILLSTÄTTER u. SEITZ: B. **56**, 1388 (1923).

⁵ Ramaneffekt und Naphtalinstruktur siehe KOHLRAUSCH: B. **71**, 1551, 1563 (1938).

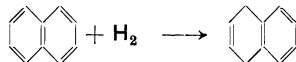
wie im Benzol eine Mesomerie verschiedener Grenzordnungen vor, von denen die wichtigsten die folgenden sind:



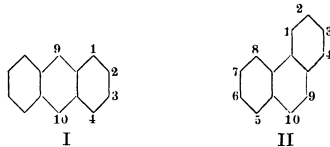
Sie lassen es verständlich erscheinen, daß unter gewissen Bedingungen das Naphtalin als ortho-chinoides Bindungssystem (a, b) reagiert, andererseits in seinem „aromatischen“ Charakter (c) dem Benzol nahesteht¹. Bei Folgerungen, die man aus dem reaktiven Verhalten des Naphtalins zieht, darf man aber nicht übersehen, daß bei Annäherung oder Eintritt eines Substituenten in den Kern das Naphtalin selbst nicht mehr symmetrisch ist.

Dasselbe folgt aus der Betrachtung der möglichen Verteilung der π -Elektronen. Insgesamt stehen 10 solcher Elektronen zur Verfügung, die sich auf 11 Bindungen verteilen. Es ist also hier nicht wie beim Benzol möglich, die π -Elektronen ganzzahlig den Bindungen zuzuordnen. Man hat daher für die symmetrische Anordnung zwei Elektronen auf beide Kerne gleichmäßig zu verteilen² oder für die unsymmetrische Anordnung einem Kern 6- π -Elektronen zu geben. Dann bleiben 4 π -Elektronen übrig, die nicht mehr ein abgeschlossenes aromatisches System herstellen können.

Der Bindungszustand des Naphtalinmoleküls wird daher insgesamt weniger aromatisch sein als der des Benzols und infolge der Grenz-anordnungen mit nur einem, aber wirklich aromatischen System an den Stellen 1, 2 bzw. 1, 4 eine mehr oder weniger ausgeprägte Reaktionsfähigkeit aufweisen. Wird dagegen ein Ring aufhydriert, so wird der andere sofort voll aromatisch.



Ähnliche Betrachtungen lassen sich am *Anthracen* (I) und *Phenanthren* (II) durchführen. Hier treten Unterschiede des reaktiven Verhaltens gegenüber dem Benzol noch deutlicher als beim Naphtalin hervor. Es sind vor allem die Stellungen 9, 10, die sich durch besondere Reaktionsfähigkeit auszeichnen.



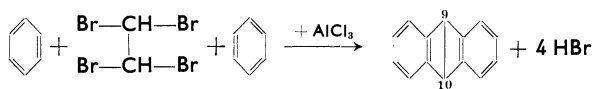
Die stufenweise Hydrierung führt zunächst zum 9,10-Dihydroprodukt³, dann zum 1, 2, 3, 4-Tetrahydro-, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-Okta-

¹ Vgl. E. BERGMANN u. T. BERLIN: J. org. Chemistry **3**, 246 (1938).

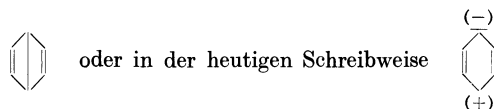
² Vgl. hierzu J. STARK: Die Elektrizität im chemischen Atom. Bd. III, Prinzipien der Atomdynamik. Leipzig: Verlag Hirzel 1915. — KERMAK u. ROBINSON: Soc. **121**, 437 (1922).

³ SCHROETER, G.: B. **57**, 2003, 2015 (1924).

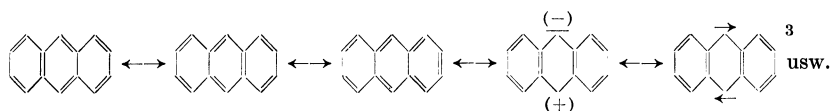
hydro und schließlich zum völlig hydrierten Kohlenwasserstoff. Bei der zweiten Hydrierungsstufe erfolgt also eine Umlagerung, die einen gewissen labilen Bindungszustand im Molekül der Dihydroverbindung zu erkennen gibt. Die energetischen Verhältnisse sind noch nicht näher untersucht. Aus einigen Synthesen¹ des Anthracens, z. B.:



hat man auf die Existenz einer para-Bindung zwischen den Stellungen 9, 10 geschlossen. Diese „meso-Bindung“ entspricht der Dewarformel des Benzols



Aber aus chemischen Reaktionen, dazu noch aus dem Verlauf einer FRIEDEL-CRAFTSSchen Synthese, bei der Umlagerungen unter der Wirkung des Aluminiumchlorids nicht ausgeschlossen sind, den Feinbau des Moleküls zu ermitteln, ist nicht sicher möglich. Bevor man diese Erkenntnisse gewonnen hatte, sah man gerade in der „langen“ para-Bindung eine Gelegenheit zur Erklärung der besonderen Reaktionsfähigkeit der Stellungen 9 und 10. Nach den Vorstellungen der Elektronentheorie² handelt es sich um eine Mesomerie verschiedener Grenzanzordnungen, etwa der folgenden:



Das gleiche ergibt eine Betrachtung der möglichen Verteilung der π -Elektronen im Anthracensystem. Wir haben insgesamt 14 π -Elektronen auf 16 Bindungen zu verteilen, während im Naphthalin 10 π -Elektronen auf 11 und im Benzol 6 π -Elektronen auf 6-Bindungen entfallen. Das gesamte Bindungssystem wird daher schon mehr als beim Naphthalin von dem wahren aromatischen Bindungszustand des Benzolkerns abweichen. Die möglichst symmetrischen Grenzanzordnungen scheinen im reaktiven Verhalten bevorzugt, ohne daß aber eine bestimmte Formel als die einzig richtige angesehen werden kann⁴.

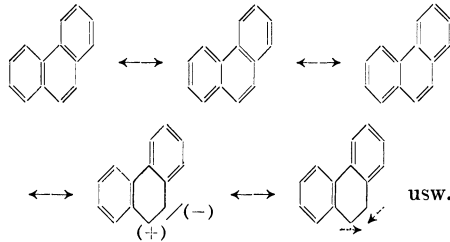
¹ Vgl. ANSCHÜTZ u. ELTZBACHER: B. **16**, 623 (1883).

² Nichtnachbarate werden nicht durch Striche miteinander verbunden, daher ist keine para-Bindung zu schreiben.

³ Diese Formel ist aber zur Erklärung des reaktiven Verhaltens des Anthracens nur wenig geeignet. Vgl. CH. DUFRAISSE: C. **1939**, I, 2164 — Bl. **5**, 1073.

⁴ Vgl. K. FRIES: A. **516**, 253 (1935). — FIESER u. LOTHROP: Am. Soc. **58**, 749 (1936). — Für Pyren, vgl. VOLLMANN, BECKER, CORELL u. STREECK: A. **531**, 72 (1937). — Ferner siehe auch E. CLAR: B. **69**, 1671 (1936). — ROBERTSON: Soc. **1938**, 133.

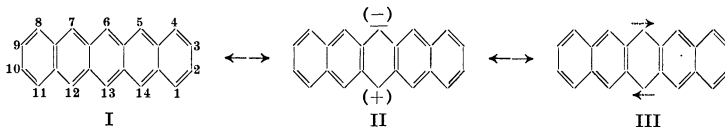
Die gleichen Verhältnisse kehren beim *Phenanthren* wieder. Die 14 π -Elektronen werden auf 16 Bindungen verteilt. Wir haben daher für das reaktive Verhalten folgende Mesomerie vor uns:



Während aber im Anthracen die 9,10-Bindung eine „meso“-Bindung nach Art der Dewarformel des Benzols darstellt, gestattet im Phenanthren die 9,10-Stellung die Ausbildung einer normalen Doppelbindung. Damit werden diese Grenzanordnungen reaktionsträger und das Phenanthrensystem ist daher stabiler als das Anthracensystem. Die Reaktionen des Phenanthrens setzen in erster Linie an dieser 9,10-Stellung ein, da die beiden angeschlossenen Ringe weitgehend aromatisch sind¹.

Außer den hier erwähnten KW-Stoffen gibt es noch eine große Anzahl höher kondensierter Systeme, auf deren reaktives Verhalten nicht näher eingegangen werden kann². Erwähnt seien wegen ihrer besonderen Eigenschaften die Acene, die durch fortgesetzte lineare Angliederung neuer Benzolkerne an das Anthracen entstehen. Während Anthracen noch nicht im Sichtbaren absorbiert, ist das *Tetracen* (Naphtacen) orange-gelb, das *Pentacen* violett-blau und das *Hexacen* ein tiefgrüner KW-Stoff mit stahlblauem Oberflächenglanz³. Die beiden letzten Stoffe sind außerordentlich luft- und lichtempfindlich, reagieren leicht mit Maleinsäureanhydrid, kurz, sie besitzen nicht mehr den typischen Charakter von „aromatischen“ Systemen.

Nach den Untersuchungen von E. CLAR⁴ sowie von E. MÜLLER⁵ sind diese Verbindungen durch folgende Mesomerie ausgezeichnet:



¹ 9,10-Addition von Alkalimetallen an Phenanthren vgl. A. JEANES u. R. ADAMS: Am. Soc. **59**, 2608 (1937).

² Als ein Beispiel für das reaktive Verhalten höher kondensierter Systeme diene die Arbeit von VOLLMANN, BECKER, CORELL u. STRECK über das Pyren: A. **531**, 72 (1937).

³ CLAR, E.: B. **72**, 1817 (1939). — CH. MARSCHALK will auch das Heptacen und Octacen dargestellt haben: Bl. **5**, 306 (1938); **6**, 1112 (1939).

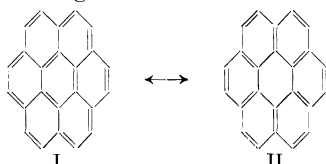
⁴ CLAR, E.: B. **63**, 2967 (1930); **65**, 504 (1932); **66**, 202 (1933); **69**, 607, 1671 (1936). — Eine Zusammenfassung siehe G. A. R. KON: Annu. Rep. Progr. Chem. **1932**, 163.

⁵ MÜLLER, E.: A. **517**, 145 (1935).

Durch die Angliederung von Benzolringen an das Anthracen wird die Mesomerie in Richtung auf die Grenzformeln II bzw. III verschoben, in denen die meso-Stellungen (6, 13) besonders reaktionsfähig sind. Als Ursache hierfür ist der Gewinn an Mesomerie-Energie bei der hier möglichen Ausbildung aromatischer, energiearmer Systeme anzusprechen. Allgemein läßt sich sagen, daß *jedes kondensierte System den Zustand mit möglichst vielen aromatischen Ringen als das energieärmste System herzustellen bestrebt ist.*

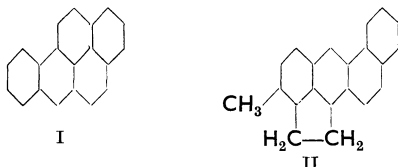
Ein sehr interessantes Bindungssystem ist durch die Arbeiten von R. SCHOLL¹ am *Coronen*, dem Hexabenzobenzol, aufgefunden worden. Der hoch schmelzende KW-Stoff ist blaßgelb und wenig reaktionsfreudig. Im Gegensatz zur linearen Annullierung führt diese Art der Ringangliederung zu einem energiearmen, aromatischen System.

Von den vielen möglichen Grenzanordnungen werden die beiden folgenden besonders wichtig sein:



Man sieht, daß in I der innere Kern vollaromatisch ist, während in II sämtliche ankondensierten Systeme eine benzolähnliche Elektronenverteilung aufweisen. Innerer und äußerer Ring befinden sich infolge dieser besonderen Verteilung der π -Elektronen gleichzeitig im „aromatischen“ Zustand, wobei es verständlich ist, daß der äußere 18-Ring nicht mehr so vollkommen abgesättigt ist, wie es der 6-Ring des Benzols sein kann. Coronen ist daher ein typisch mesomeres System.

Zu der Reihe der kondensierten aromatischen Verbindungen gehören auch die *cancerogenen Kohlenwasserstoffe*, von denen das 3,4-Benzopyren (I) und 6-Methylcholanthren (II) sich durch besonders hohe physiologische Wirksamkeit auszeichnen².



Auch in ihrem chemischen Verhalten weisen die cancerogenen KW-Stoffe Besonderheiten auf. Sie kuppeln z. B. nach den Untersuchungen von FIESER³ glatt mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid unter Bildung von

¹ SCHOLL, R., u. K. MEYER: B. **65**, 902 (1932).

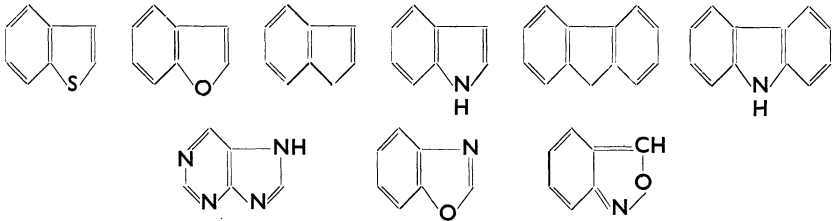
² COOK, J. V.: Zusammenfassender Vortrag: B. (A) **69**, 38 (1936). — FIESER, L. F.: Amer. J. Cancer **34**, 37 (1938). — BUTENANDT, A.: Naunyn-Schmiedeberg's Arch. exp. Pathol. Pharmacol. **190**, 74 (1938).

³ Über die Orientierung des 3,4-Benzopyrens bei Substitutionsreaktionen siehe L. F. FIESER u. E. B. HERSHBERG: Am. Soc. **61**, 1565 (1939). — Addition von Alkalimetallen an polycyclische KW-Stoffe vgl. W. E. BACHMANN u. L. H. PENCE: Am. Soc. **59**, 2339 (1937).

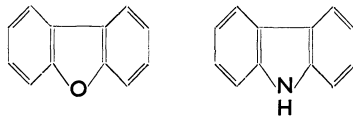
Azofarbstoffen. Durch geeignete Substituenten wird die Mesomerie des den meisten cancerogenen KW-Stoffen zugrunde liegenden Anthracen-Systems in Richtung auf die reaktionsfähigen Grenzanordnungen gelenkt. Für die physiologische Wirksamkeit spielen daneben noch andere Faktoren, etwa der räumliche Bau, die Diffusionsfähigkeit und Beständigkeit der KW-Stoffe, eine Rolle¹.

e) „Gemischte“ Systeme.

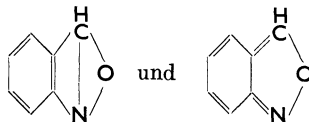
Die an den kondensierten und benzoiden Systemen gewonnenen Erfahrungen lassen sich auch auf „gemischte“ Systeme anwenden. Dazu gehören Stoffe wie das *Thionaphten*, *Cumaron*, *Inden*, *Indol*, *Fluoren*, *Carbazol*, *Purin* und kompliziertere Heterocyclen wie *Benzoxazol*, *Benzisoxazol* usw.



Ebenso wie das Thiophen dem Benzol in seinen Eigenschaften sehr ähnlich ist, gleichen sich die Systeme des Thionaphtens und Naphthalins. Allgemein lassen sich auf diese „gemischten“ Typen die Erkenntnisse der beiden Einzelsysteme sinngemäß übertragen. So findet man beim Inden und Fluoren die leichte Bildung von Metallderivaten, also den Übergang ins „aromatische“ Anion, wie beim Cyclopentadien wieder. Da aber im Fluoren die Doppelbindungen des Cyclopentadienkerns in *zwei* aromatischen Ringen verankert sind, fehlen dem freien Fluoren die charakteristischen Dieneigenschaften². Das gleiche gilt für das Diphenylenoxyd und Carbazol, beides Stoffe, die wieder im Gegensatz zum Cyclopentadien oder Inden durch Säuren nicht verändert werden.



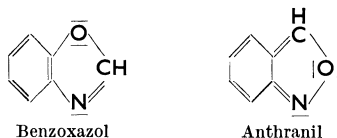
Häufige Bearbeitung hat das *Anthranil* gefunden, für das man auf Grund chemischer Befunde zwei Formeln aufstellen mußte:



¹ Vgl. hierzu die theoretischen Überlegungen von O. SCHMIDT: Ph. Ch. (B) **42**, 83 (1939).

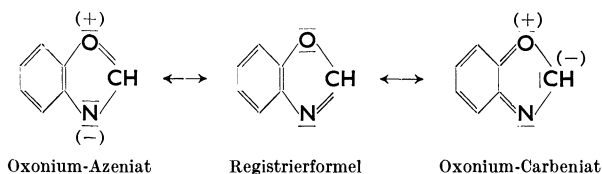
² Untersuchungen über die Raumstruktur des Fluorens und seiner Derivate mittels Dipolmessungen siehe E. D. HUGHES, C. G. LE FÈVRE u. R. J. W. LE FÈVRE: C. **1938 I**, 1969.

Keine dieser beiden Formulierungsmöglichkeiten gestattet aber, die im Anthranil zweifellos vorhandene Analogie zum isomeren Benzoxazol zu erkennen. Die Elektronenformulierung dieser Stoffe zeigt nun, daß infolge der π -Elektronen der Heteroatome im Benzoxazol und Benzisoxazol gleichermaßen ein aromatisches System gebildet wird, das in seinem Typus dem Naphtalin ähnelt.

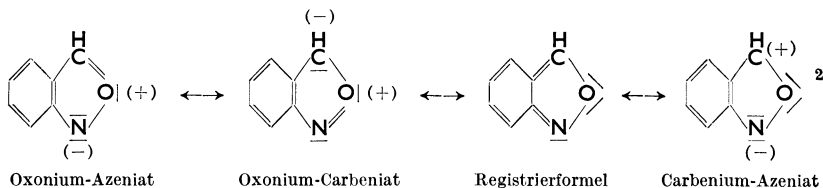


Für das reaktive Verhalten¹ der Stoffe wird man eine Mesomerie zwischen folgenden möglichen Grenzanordnungen heranziehen.

Benzoxazol:



Benzisoxazol (Anthranil):



Die nähere Betrachtung der benzokondensierten Heterocyklen, wie Thionaphten, Benzothiazol, Benzotriazol³ usw., kann hier nicht weiter durchgeführt werden. Man erkennt aus ihrem Verhalten zwei Typen, den naphthoiden und benzoiden⁴. Sie entsprechen in ihrer Bindungsanordnung den beiden wichtigen Grenzanordnungen des Naphtalins, der ERLLENMEYER- und der unsymmetrischen, o-chinoiden Formulierung. Die Registerformeln sind hier zugleich die wichtigsten. Daraus folgt für das Benzoxazol die „ERLLENMEYER“-, für das Anthranil

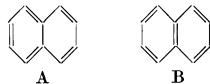
¹ Vgl. BAMBERGER: B. **36**, 827, 1612 (1903); **37**, 966 (1904); **42**, 1647, 1712 (1909). — FRIEDLÄNDER: B. **15**, 2105 (1882).

² Die „zentrierte“ Valenz der klassischen Anthranilformel erscheint hier als Ionenbeziehung. (Vgl. dazu die „Dewar“-formeln des Benzols, Kap. II, S. 185.)

³ Spektrochemie und Struktur siehe K. AUWERS: B. **71**, 604 (1938). — Ferner F. KRÖLLPFEIFFER, H. PÖTZ u. A. ROSENBERG: B. **71**, 596 (1938).

⁴ FRIES, K. u. Mitarb.: A. **454**, 121 (1927); **527**, 38ff. (1937). — FIESER u. Mitarb.: Am. Soc. **57**, 1611, 1835ff. (1935).

aber die o-chinoide Anordnung¹. Je nach der besonderen Konstitution des Ringsystems ist daher die Mesomerie in Richtung auf einen der möglichen Grenzzustände entsprechend A oder B mehr oder weniger verschoben.



Zusammenfassend läßt sich zu der oft strittigen Formulierung benzoider und kondensierter Ringsysteme folgendes sagen:


Allgemein streben diese Verbindungen nach der Herstellung weitgehend aromatischer, benzolähnlicher Systeme, die in jedem Fall das energieärmste Bindungssystem darstellen. Wie beim Benzol ist dieses energieärmste System durch die Mesomerie der verschiedenen möglichen Grenzanordnungen gegeben. Jede der gedachten Grenzanordnungen für sich würde einen Zustand höherer Energie darstellen, als es der Zustand *zwischen* allen gedachten Grenzanordnungen ist. Das Ausgleichsbestreben der π -Elektronensysteme schafft auf diese Weise einen Bindungszustand, der in den meisten Fällen nicht durch eine einzige Formel allein wiedergegeben werden kann. Man darf also genau so wenig wie beim Benzol *eine* Formel als die allein richtige ansehen. So führt das Mesomerieprinzip zu einer Vereinigung der oft einander widersprechenden Ansichten von der Konstitution der benzoiden und der kondensierten Systeme. In der Überlagerung aller gedachten Grenzanordnungen, oder anders ausgedrückt, in dem Zwischenzustand, ist der allen chemischen und physikalischen Befunden Rechnung tragende Ausdruck für die Bindungsanordnung dieser Systeme zu sehen. Zur exakten Beschreibung des Bindungssystems wäre noch die Angabe nötig, in welchem Betrag die einzelnen *gedachten* Grenzanordnungen gleichzeitig am wahren mesomeren Zustand beteiligt sind. Jede Änderung dieses mesomeren Zustandes bei äußeren Einwirkungen, sei es physikalischer oder chemischer Art, könnte dann durch die Angabe wiedergegeben werden, in welchem Maße sich diese prozentualen Anteile ändern. Es ist Aufgabe einer zukünftigen Forschung, diese Forderungen zu erfüllen. Es sei nochmals betont: *einem Formelbild für ungesättigte und aromatische Verbindungen kommt als solchem keine reale Existenz oder ein bestimmter Energieinhalt zu. Man bedient sich ihrer nur als sinnvolles Mittel zur eingrenzenden Beschreibung des tatsächlichen, zwischen allen gedachten Grenzanordnungen liegenden wirklichen Zustandes.* Für registrierende Zwecke ist immer die einfachste Formel in möglichster Anlehnung an die Formulierung der Strukturtheorie zu wählen.

f) Energetische Verhältnisse.

Als ein Beispiel für die Energiebeträge (Ws), die infolge der Mesomerie frei werden und mit zunehmender Größe eine wachsende Stabilität

¹ Vgl. hierzu: B. 71, 597 (1938) sowie K. v. AUWERS (keine echten Dreiringe!). — Ebenda S. 604. — Ramaneffekt: KOHLRAUSCH: B. 71, 1563 (1938).

(Aromatisierung) anzeigen, seien die von KISTIAKOWSKI¹ gemessenen Hydrierwärmern der Äthylengruppe folgender Verbindungen erwähnt:

	Cal	Ws	(Ws = Sonderanteil der Energie, früher Resonanzenergie ge- nannt.)
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	30,4	0	
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$	28,6	1,3	
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \quad \quad \text{CH} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{CH}_2 \end{array}$	26,9	3,5	
$\begin{array}{c} \text{HC}=\text{CH} \\ \quad \quad \\ \text{HC} \quad \quad \text{CH} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{CH}_2 \end{array}$	25,4	5,0	
	18,3	12,1	

Im Furan ist die Hydrierwärme fast nur halb so groß, wie sie eigentlich beim Vorliegen zweier Doppelbindungen sein müßte, ein klarer Ausdruck für die Energiearmut des durch Mesomerie entstandenen „aromatischen“ Bindungszustandes.

Die exakte quantenmechanische Berechnung der benzoiden und kondensierten Systeme ist zur Zeit kaum möglich. Die rechnerischen Schwierigkeiten entstehen vor allem durch die Anwesenheit der Heteroatome, Schwierigkeiten, die von seiten der theoretischen Physik noch nicht überwunden sind. Daher läßt sich auch die offensichtliche Bedeutung der Zahl 6 der inneren π -Elektronengruppe nicht ohne weiteres mit dem aromatischen Charakter dieser Systeme in Verbindung bringen. Sicher besteht ein solcher Zusammenhang. Daneben können noch andere Einflüsse für die Struktur der Ringe sich geltend machen, über die im nachfolgenden Abschnitt einiges wiedergegeben wird. Schon aus der Spannungstheorie folgt, daß die σ -Elektronen einige Bedeutung für die energetische Stabilität der Ringe besitzen müssen. Eine von PENNEY² vorgenommene Abschätzung der relativen energetischen Stabilität ebener Ringe C_nH_n ($n = 4, 5, 6, 7, 8$) führte zu dem Ergebnis, daß hinsichtlich der σ -Elektronen der 6-Ring energetisch am günstigsten ist. Dies ist für eine ebene Anordnung, bei der die Bindungsrichtungen symmetrisch unter einem Winkel von 120° angeordnet sind, sehr anschaulich und auf Grund des großen, schon lange bekannten Tatsachenmaterials dem organischen Chemiker durchaus geläufig.

¹ KISTIAKOWSKI: J. phys. Chem. **41**, 182 (1937). — Siehe ferner I. B. CONN, G. B. KISTIAKOWSKI u. E. A. SMITH: Am. Soc. **61**, 1868 (1939). — Aus den gemessenen Hydrierungswärmern ergeben sich die folgenden Mesomerie-Energien:

Cycloheptadien	2,77 Cal,	Cyclopentadien	2,96 Cal,
Cyclohexadien	1,81 „ ,	Cycloheptatrien	6,7 „ ,

für offenkettige Diene: 3—4 Cal. Sterische Effekte machen den Absolutbetrag der Mesomerie-Energie etwas unsicher.

² PENNEY, W. S.: Proc. Roy. Soc., [London] (A) **144**, 166 (1934).

Außer dem Einfluß der σ -Elektronen auf die energetische Stabilität des Ringes ist noch derjenige der π -Elektronen in Betracht zu ziehen. Auch hier erscheint in Übereinstimmung mit den chemischen Befunden eine Bevorzugung des 6-Ringes. Für den 5- und 7-Ring folgt aus den theoretisch-physikalischen Betrachtungen eine energetisch recht günstige Molekülanordnung, nicht aber für den 4-Ring, das noch unbekannte Cyclobutadien. Der 8-Ring zeigt ein besonderes Verhalten, das im folgenden erörtert werden wird.

g) Räumliche Einflüsse.

Das Cyclooctatetraen.

Interessant, aber noch wenig untersucht sind die Verhältnisse beim Cyclooctatetraen. Nach der THEILESCHEN Partialvalenzvorstellung sollte man von dieser Verbindung einen aromatischen Charakter erwarten; aber das Gegenteil ist der Fall. Die Verbindung, die man bisher für Cyclooctatetraen ansieht, ist stark ungesättigt und zeigt in keiner Weise das Verhalten benzoider Systeme¹. Da aus sterischen Gründen das Molekül nicht eben aufgebaut sein kann, ist auch keine aromatische Mesomerie möglich. Das Molekül enthält olefinische Doppelbindungen in konjugierter Folge.



Nach den Berechnungen von I. LENNARD-JONES und J. TURKEVICH² betragen die Atomabstände im Cyclooctatetraen abwechselnd 1,43 und 1,35 Å, wobei möglicherweise eine wirkliche Oszillation der Atomabstände — keine Mesomerie — stattfinden kann. Zunächst muß aber hier das experimentelle Material vermehrt werden, ehe sichere Aussagen über Konfiguration und Bindungszustand möglich sind.

Der MILLS-NIXON-Effekt.

Ein weiteres, besser untersuchtes Beispiel dafür, daß auch sterische Verhältnisse einen besonderen Einfluß auf die Bindungsverhältnisse ausüben können, ist der MILLS-NIXON-Effekt.

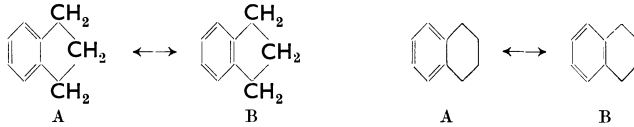
Aus Modellbetrachtungen und anderen Überlegungen schlossen MILLS und NIXON³, daß im Hydrinden der Winkel an den beiden Ringen gemeinsamen Kohlenstoffatomen größer als im Benzol sein muß. Im Tetralin aber mußte er ungefähr gleich dem Winkel an

¹ WILLSTÄTTER u. WASER: B. **44**, 3433 (1911). — WILLSTÄTTER u. HEIDELBERGER: B. **46**, 517 (1913). — Kritische Darlegung siehe C. D. HURD u. L. R. DRAKE: Am. Soc. **61**, 1943 (1939).

² LENNARD-JONES, I., u. J. TURKEVICH: Proc. Roy. Soc. [London] (A) **158**, 297 (1936).

³ MILLS u. NIXON: Soc. **1930**, 2510. — Vgl. auch SUTTON: Proc. Roy. Soc. [London] (A) **133**, 668 (1931). — FIESER u. LOTHROP: Am. Soc. **58**, 2050 (1936). — HUGHES u. LE FÈVRE: Soc. **1937**, 202. — MC. LEISH u. CAMPBELL: Soc. **1937**, 1103. — ARNOLD u. SPRUNG: Am. Soc. **60**, 1163 (1938). — I. LINDNER u. Mitarb.: M. **72**, 335 (1939).

den Benzol-C-Atomen sein. Daraus folgt, daß von den möglichen mesomeren Formeln des Hydrindens z. B. A weit überwiegen muß,



dagegen im Tetralin die andere Kekuléstruktur (B) stärker an der Mesomerie beteiligt ist. In einer Reihe von Arbeiten ließen sich hierzu stützende Beweise beibringen.

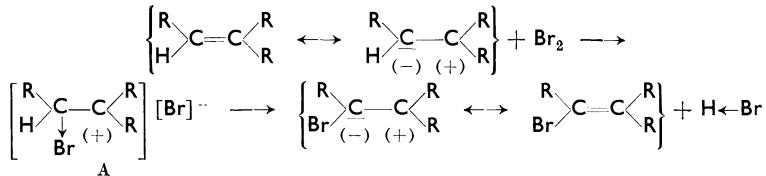
Man kommt so zu dem Schluß, daß für die Ausbildung des aromatischen Charakters auch die durch Ringbildung bewirkte Steifheit des Bindungssystems sowie sterische Einflüsse anderer Art maßgebend sind oder zum mindesten eine Rolle spielen können¹. In einigen wenigen Fällen, wie beim Hydrinden und Cyclooctatetraen, ist damit eine natürliche Grenze des Mesomerieprinzips erreicht.

2. Das reaktive Verhalten des Benzols.

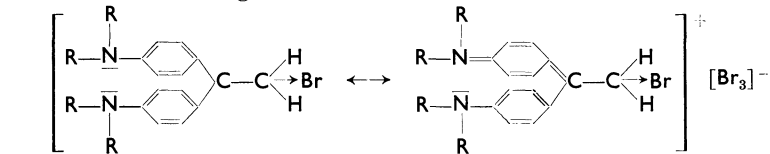
Die für das Grundsystem, das Benzol, charakteristischen Reaktionen sind die Halogenierung, die Nitrierung und die Sulfurierung. Betrachten wir unter dem Gesichtspunkt der Mesomerie zunächst die Substitution des Benzols, ausschließend die Wirkung bereits vorhandener Substituenten und die Rückwirkung des aromatischen Kerns auf den Substituenten.

a) Substitutionsmechanismus.

Wir hatten bereits auf S. 109 gesehen, daß die Substitution von Äthylenen durch Halogene in der Weise beschrieben werden kann, daß sie aus polaren Grenzformen heraus unter Zwischenbildung von Carbeniumsalzen erfolgt.



PFEIFFER und WIZINGER² konnten das intermediär entstehende Zwischenprodukt A bei geeigneter Substitution in den Arylkernen dann isolieren, wenn sich der Substituent an der Mesomerie des Gesamt-moleküls beteiligen kann³.

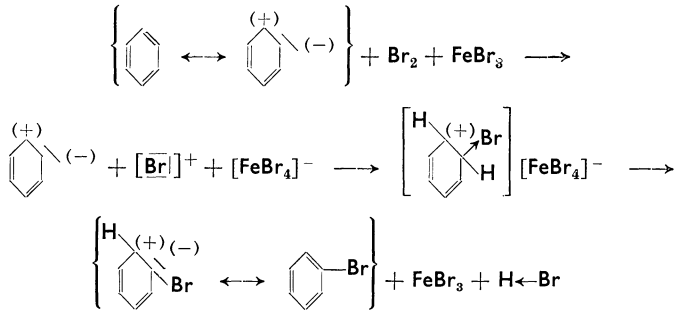


¹ Vgl. S. 191. — Über die Beziehungen zwischen Stereoisomerie und Mesomerie vgl. F. ARNDT u. B. EISTERT: B. **72**, 202 (1939), ferner Kap. V, S. 314.

² PFEIFFER u. WIZINGER: A. **461**, 132 (1928).

³ Vgl. hierzu RICHTER-ANSCHÜTZ: Chemie der Kohlenstoffverbindungen. 12. Auflage. Bd. II, 2, S. 28/29 (1935); bearbeitet von F. ARNDT.

Diese Reaktionen werden von den genannten Forschern als Modellversuche für den Ablauf einer Substitution des Benzolmoleküls angesehen. Danach ist also z. B. die Bromierung des Benzols aus polaren Grenzanzordnungen darzustellen¹. Hiermit stimmt die Tatsache sehr gut überein, daß die Halogenierung des Benzols stets durch solche Metallhalogenide katalytisch beschleunigt wird, die als geeignete Komplexbildner für Halogenanionen bekannt sind und daher die für den Reaktionsablauf erforderliche Dissoziation der Halogenmoleküle in Hal^+ und Hal^- günstig beeinflussen. Beispielsweise wirken FeBr_3 und SbBr_3 bei der Bromierung des Benzols dadurch „katalytisch“, daß sie mit Br^- die komplexen Anionen $[\text{FeBr}_4]^-$ und $[\text{SbBr}_4]^-$ bilden. Da das Brom-Kation das eigentlich substituierende Agens ist, muß die Substitution daher an den Stellen erfolgen, wo ein C-Atom ein einsames Elektronenpaar zur Bindung des Bromkations zur Verfügung stellen kann. Dieser *kationische Substitutionsmechanismus* läßt sich bei Beteiligung von Katalysatoren dann in folgender Weise, z. B. am Benzol, formulieren:



Gleichermaßen kann man nach dem kationischen Substitutionsmechanismus die Reaktion von FRIEDEL und CRAFTS darstellen. Bei letzterer wirkt das Aluminiumchlorid als Komplexbildner, indem es mit Alkyl- oder Acylhalogeniden Komplexe $\text{R}^+[\text{AlCl}_4]^-$, $[\text{RCO}]^+[\text{AlCl}_4]^-$ bildet². In diese Komplexe wird offensichtlich der zu substituierende Kohlenwasserstoff aufgenommen³. Die Reaktion läuft in diesem ternären Komplex nach dem obigen Schema ab, in dem das Alkyl- oder Acylation mit einem durch Polarisierung entstandenen einsamen Elektronenpaar des ungesättigten oder des aromatischen Kohlenwasserstoffs an teilig wird. Durch anschließende Protonenspaltung entsteht die durch Alkyl oder Acyl substituierte „aromatische“ Verbindung.

¹ Bromierung des Phenanthrens durch primäre Addition eines Brom-Kations siehe C. C. PRICE u. C. E. ARNTZEN: Am. Soc. **60**, 2835, 2837, 2839 (1938). — Über anomale Halogenide höher kondensierter Systeme, wie des Benzanthrons und Anthanthrons, siehe K. BRASS u. E. CLAR: B. **69**, 690 (1936); **72**, 1882 (1939). — MÜLLER, E., u. W. WIESEMANN: B. **69**, 2173 (1936).

² Zusammenfassende Darstellung: KRÄNZLEIN: Aluminiumchlorid in der organischen Chemie. Berlin: Verlag Chemie 1932. — EGLOFF, G., E. WILSON, G. HULLA u. P. M. VAN ARSDELL: Chem. Rev. **20**, 345 (1937).

³ Nachweis der Bildung obiger Komplexe mittels radioaktivem AlCl_3 : FAIRBROTHER: Soc. **1937**, 503. Dort auch weitere Schrifttumsangabe.

Der Unterschied zwischen der Einwirkung kationoider Substituenten (Halogenierung, FRIEDEL-CRAFTS) auf aliphatische ungesättigte und auf aromatische Systeme ist darin zu sehen, daß im ersteren Falle neben der Substitutionsreaktion grundsätzlich eine Additionsreaktion möglich ist. Bei den aromatischen Systemen liegt in dem *intermediär* als Grenzanordnung anzunehmenden Carbeniumsalz der Typus eines Dihydrobenzols, eines Cyclohexadiens, vor. Diese Bindungssysteme streben aber, wie wir schon gesehen haben, danach, den energieärmsten, aromatischen Zustand wiederherzustellen. Dies ist in allen Fällen durch Entfernung eines Protons möglich, das seinerseits vom Anion aufgenommen wird. Daher tritt bei aromatischen Verbindungen Substitution unter Rückbildung des aromatischen Systems, bei ungesättigten aliphatischen Verbindungen aber je nach Konstitution und Versuchsbedingungen Substitution *oder* Addition ein.

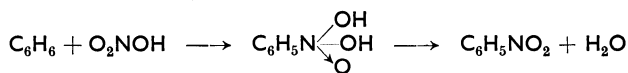
Hieraus ergibt sich für den kationischen Substitutionsvorgang an aromatischen Systemen folgendes:

Das reagierende Atom oder die betreffende Atomgruppe wird als Kation anteilig mit einem durch Polarisierung zur Verfügung kommenden Elektronenpaar des „aromatischen“ Reaktionspartners. Die Substitution erfolgt aus polaren Grenzanordnungen heraus, für deren Bildung das reagierende Molekül oder der Katalysator zu sorgen hat. Die Reaktion wird im Endergebnis eine Substitution, da das intermediär entstehende, cyclohexadienähnliche Gebilde seinem energieärmeren, ausgeglicheneren Bindungszustand zustrebt, den es durch Protonabgabe aus dem organischen Kation heraus leicht erreichen kann. Man kann daher die allgemeine Formulierung dieser Substitution eines aromatischen Systems kurz folgendermaßen schreiben:



Eine zweite Möglichkeit der Substitution eines aromatischen Systems besteht in dem Angriff eines anionoiden Substituenten. Diese Art der Einwirkung gelingt im allgemeinen nur auf Umwegen, nämlich dann, wenn im aromatischen Rest schon ein Substituent vorhanden ist, der die zum Angriff des Anions erforderliche Elektronenlücke hervorbringen kann. Wir kommen hierauf später auf S. 204ff. zurück.

Während über den Verlauf der Halogenierung und FRIEDEL-CRAFTS-schen Reaktion an aromatischen Verbindungen und die hervortretende Analogie mit den gleichen Reaktionen an Olefinen Einstimmigkeit herrscht, ist dies für die Erklärung der Nitrierung und Sulfonierung aromatischer Systeme nicht der Fall. Möglicherweise handelt es sich hier nach den Untersuchungen von A. MICHAEL¹ um eine direkte bimolekulare Substitution, deren Ablauf man sich nach Art der Aldolkondensationen vorstellen kann, z. B.



¹ MICHAEL, A.: Am. Soc. **57**, 1268 (1935); **58**, 294 (1936). — Siehe ferner CH. K. INGOLD u. Mitarb.: Soc. **1938**, 905, 918, 929.

Da aber bei den meisten Nitrierungen in der aromatischen Reihe nicht *reinste Salpetersäure*, sondern stickoxydhaltige, technische Nitriersäure ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ konz.) und bei der Sulfurierung anhydridhaltige Schwefelsäure angewandt wird, besteht die Möglichkeit, daß intermediär die Polarisierung der gemischten Anhydride in Richtung auf die Ionen $[\text{NO}_2]^+ [\text{OSO}_3\text{H}]^-$ usw. stattfindet und anschließend ein dem kationischen Substitutionsmechanismus entsprechender Reaktionsweg beschritten wird. Diese Anschauungen gelten im übrigen *nur* für die *in Lösung* sich abspielenden Vorgänge. Ganz andere Vorstellungen sind für die in der Gasphase und bei höheren Temperaturen verlaufenden Reaktionen zutreffend. Hier spielen offenbar entkoppelte Grenzordnungen eine Rolle, die sich auch an den unter der Wirkung von Licht durchgeführten Reaktionen maßgebend beteiligen.

Es ist daher nicht verwunderlich, daß man z. B. bei der Halogenierung im Sonnenlicht und in der Kälte eine *Addition* der Halogenmoleküle erreichen kann. So entstehen, vermutlich über einen „atomaren“ Reaktionsweg, Hexahalogenadditionsprodukte, Abkömmlinge des Cyclohexans¹. Auch die Seitenkettenchlorierung von Toluol im Licht verläuft als „atomare“ Reaktion², vgl. ferner S. 205.

b) Substitutionsregelmäßigkeiten.

Die Einführung eines Substituenten in ein aromatisches System ist bekanntlich nicht nur einmal, sondern auch mehrfach durchführbar. Es gelingt sogar in manchen Fällen einen vollständigen Ersatz aller H-Atome etwa im Benzol durch andere Atome zu erzielen. Dabei hat man die Erfahrung gemacht, daß ein schon im Ring vorhandener Substituent den neu eintretenden in eine bestimmte Stellung dirigiert. Die ortho- und para-Stellungen erweisen sich hier irgendwie äquivalent, im Gegensatz zur meta-Stellung.

Man unterscheidet dabei Substituenten, die den neu eintretenden bevorzugt nach ortho und para lenken, und solche Substituenten, die hauptsächlich in die meta-Stellung dirigieren.

Die nach ortho- und para-Stellung dirigierenden Substituenten nennt man auch Substituenten erster Klasse, zu ihnen gehören: Chlor, Brom, Jod, CH_3 , $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, OH, NH_2 . Die nach meta-Stellung diri-

gierenden Substituenten zweiter Klasse sind: NO_2 , >C=O , $-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\text{O}$, COOH , SO_3H und CN .

HOLLEMANN³ zeigte im Jahre 1895, daß bei Substitutionsreaktionen im allgemeinen alle drei isomeren Benzolderivate, aber in verschiedener Menge entstehen. Eine reine ortho-para- bzw. meta-Substitution

¹ Über die photochemische Addition von Brom an Brombenzol, die zum Heptabromcyclohexan führt, vgl. D. L. HAMMICK, I. M. HUTSON u. G. J. JENKINS: Soc. **1938**, 1959.

² OLIVIER, S. C. I.: R. **57**, 741 (1938).

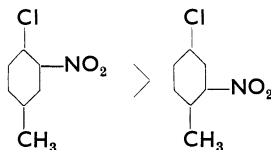
³ HOLLEMANN: Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern. Leipzig 1910.

gibt es nicht¹. Meistens wird nur der eine oder der andere Reaktionsweg überwiegend besprochen. Man kennt aber auch alle möglichen Übergänge zwischen reiner ortho-para- und meta-Substitution, wie das folgende Beispiel zeigt²:

Tabelle 10.

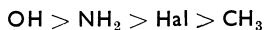
Nitrierung von	C ₆ H ₅ CH ₃	C ₆ H ₄ CH ₂ Cl	C ₆ H ₄ CHCl ₂	C ₆ H ₃ CCl ₃
Prozent des meta-Nitroproduktes	4	12	33	48

Um einen Vergleich der dirigierenden Wirkung verschiedener Atomgruppen zu erhalten, geht man nach HOLLEMANN so vor: Man führt einen dritten Substituenten in ein Diderivat des Benzols ein und bestimmt die Stellung des neu eintretenden dritten Substituenten. Bei der Nitrierung von para-Chlortoluol z. B. erhält man mehr 1-Methyl-4-chlor-5-nitrobenzol als 1-Methyl-4-chlor-6-nitrobenzol, d. h. Chlor dirigiert die eintretende NO₂-Gruppe stärker als die Methylgruppe nach ortho.



Aus solchen Versuchen erhält man eine Reihe der relativen dirigierenden Wirkung verschiedener Atome oder Atomgruppen³:

ortho-para-Substitution:



meta-Substitution:



Weiterhin zeigt sich, daß vielfach die ortho-para-Substitution rascher als die meta-Substitution erfolgt, ja daß letztere schwerer als die Substitution beim Benzol selbst eintritt. Daraus läßt sich schließen, daß die ortho- und para-Substitution meist mit einer Aktivierung, die meta-Substitution aber mit einer Herabsetzung der Reaktionsfähigkeit des Benzolkerns verbunden ist. Allerdings ist eine weitgehende Verallgemeinerung nicht zu geben, da in jedem Falle die Natur des schon vorhandenen Substituenten und seine Rückwirkung auf den „aromatischen“ Kern berücksichtigt werden muß.

Besonders beachtenswert ist der Befund, daß Atomgruppen mit einer positiven oder negativen Ladung den größten dirigierenden Ein-

¹ Vgl. hierzu ARNALL: Soc. **125**, 811 (1924). — GRIFFITHS, WALKEY u. WATSON: Soc. **1934**, 631.

² INGOLD: R. **48**, 805 (1929). — FLÜRSCHHEIM u. HOLMES: Soc. **1928**, 1611. — Vgl. auch HOLLEMANN, VERMEULEN u. DE MOOY: R. **33**, 1 (1914).

³ Bei der Untersuchung der Substitutionsregelmäßigkeiten der Chlorierung von o- und p-Aminophenolen findet W. THEILACKER: B. **71**, 2065 (1938) folgende Reihe: NH₂ > OH > NHAc > OAc.

fluß entfalten: So dirigiert die positiv geladene $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ -Gruppe fast ausschließlich nach der meta-Stellung, wohingegen z. B. negativ geladener Sauerstoff wie im Phenolat-Ion $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ eine größere dirigierende Wirkung nach ortho und para als Phenol oder Phenoläther aufweist¹. Es liegt daher nahe, diese beobachteten Substitutionsregelmäßigkeiten mit einer besonderen elektrischen Ladungsverteilung in Zusammenhang zu bringen. Die ersten Versuche hierzu machte D. VORLÄNDER² — allerdings unter Ablehnung jeder elektronischen Deutung. Man hat später diese sorgfältig studierten Substitutionsregeln auch mittels der Elektronentheorie zu erklären versucht. So haben sich hiermit u. a. LAPWORTH³, SIDGWICK, ROBINSON, INGOLD, ARNDT und EISTERT und viele andere Forscher beschäftigt; Ansätze zur quantentheoretischen Behandlung hat zuerst E. HÜCKEL⁴ gemacht, dessen Auffassung zunächst im Gegensatz zur chemischen Elektronentheorie stand. Berechnungen im Sinne der letzteren haben PAULING und WHELAND⁵ durchgeführt. E. HÜCKEL hält das Problem für noch nicht lösbar, erkennt aber die Möglichkeit einer quantentheoretischen Berechnung im Sinne der von chemischer Seite entwickelten Vorstellungen an. Wir folgen den von B. EISTERT⁶ kürzlich wiedergegebenen Darlegungen und müssen im übrigen auf das Studium des einschlägigen Schrifttums hinweisen für denjenigen, der sich ausführlicher mit diesen Fragen beschäftigen will.

Ganz entsprechend der Einführung des ersten Substituenten in das aromatische System, wird der schon vorhandene Substituent den Ort bestimmen, wo im Verlauf der Polarisierung des Moleküls z. B. ein neues einsames Elektronenpaar zum Eingriff des kationoiden Partners zur Verfügung gestellt werden kann.

Der Ort und die Leichtigkeit der *kationoiden Substitutionsreaktion* wird bestimmt durch das zusammen- und gegeneinander erfolgende Wirken von drei Effekten: des elektromeren (E-) und der beiden induktiven Effekte, nämlich des alternierenden (A-) und des allgemeinen (F-) Effektes.

Allgemein werden solche Substitutionen, die nur auf Grund der induktiven A- und F-Effekte ablaufen, schwerer erfolgen als im Benzol selbst; denn diese Effekte stellen zwar durch Polarisierung einsame Elektronenpaare an bestimmten Stellen zur Verfügung, stabilisieren andererseits aber gleichzeitig die betreffenden Elektronenoktets. Es werden daher die einsamen Elektronenpaare dort stärker gebunden,

¹ SOPER u. G. F. SMITH: Soc. **1926**, 1582; **1927**, 2757.

² VORLÄNDER: B. **52**, 263 (1919).

³ LAPWORTH: Soc. **121**, 416 (1922). — KERMACK u. ROBINSON: Soc. **121**, 427 (1922). — ROBINSON: Slg. chem. u. chem.-techn. Vorträge N. F. **14** (1932). — EISTERT: Tautomerie und Mesomerie. Slg. chem. u. chem.-techn. Vorträge N. F. **40** (1938).

⁴ HÜCKEL, E.: Z. Physik **72**, 310 (1931). — LAPWORTH u. ROBINSON: Nature [London] **129**, 278 (1932). — HÜCKEL, E. u. W.: Nature [London] **129**, 937 (1932). — LAPWORTH u. ROBINSON, Nature [London] **130**, 273 (1932). — HÜCKEL, E.: Ph. Ch. (B) **35**, 163 (1937) — Z. El.Ch. **43**, 844 (1937).

⁵ WHELAND, G. W., u. L. PAULING: Am. Soc. **57**, 2086 (1935).

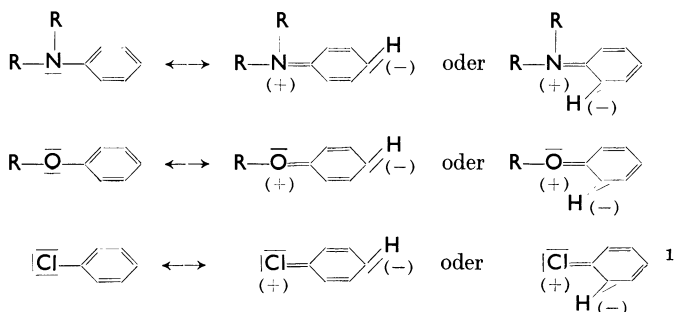
⁶ EISTERT, B.: S. 89ff.; Zit. S. 2.

reaktionsträger. Überwiegt der E-Effekt, dann tritt im Gegensatz hierzu erleichterte Substitution ein.

Betrachten wir zunächst die Wirkung der verschiedenen Effekte nacheinander, anschließend ihr Zusammenspiel.

Der E-Effekt. Hier sind zwei Möglichkeiten gegeben:

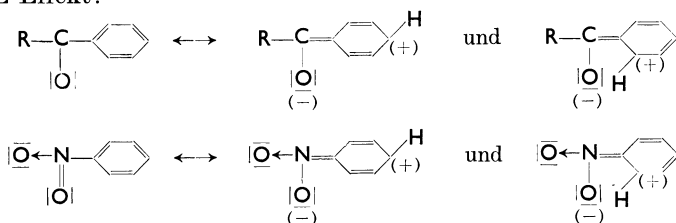
a) Der Substituent besitzt einsame Elektronenpaare, mit denen er sich an der Mesomerie durch elektromere Verschiebung beteiligen kann: +E-Effekt:



Je leichter beweglich das einsame Elektronenpaar ist, desto größer wird der E-Effekt. Daher sinkt der E-Effekt in der Reihenfolge der Elektronenaffinität der „Schlüsselatome“ $N > O > Cl$.

b) Der Substituent besitzt mehrfache Bindungen, durch deren „Aufrichtung“ er sich an der Mesomerie durch Aufnahme eines weiteren Elektronenpaares beteiligen kann:

–E-Effekt:



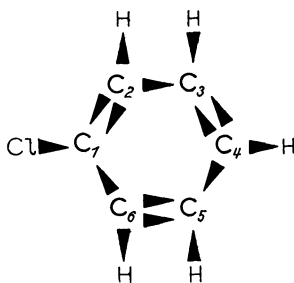
Daher wird der –E-Effekt um so größer, je leichter die Doppelbindung aufrichtbar ist; $CO > NO_2$. Die Atomgruppe SO_2 enthält nur semipolare Bindungen, besitzt also keinen –E-Effekt. In diesem +E- und –E-Effekt finden wir die positiven bzw. negativen „Partialvalenzen“ von J. THIELE wieder.

Nur der Fall a) liefert in ortho- oder para-Stellung einsame Elektronenpaare. Hingegen sind bei b) dort Elektronenlücken. Demnach wirkt der E-Effekt nur auf die Stellungen 2, 4, 6 und fördert oder verhindert dort die *kationoide* Weitersubstitution.

¹ E-Effekt der Halogene siehe BROCKWAY u. PALMER: Am. Soc. **59**, 2187 (1937). — BROCKWAY, BEACH u. PAULING: Am. Soc. **57**, 2693, 2705 (1935). — Über den E-Effekt in aliphatischen, ungesättigten Verbindungen siehe J. W. LINNETT u. THOMPSON: Soc. **1937**, 1393.

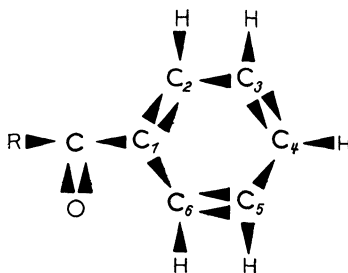
Der A-Effekt. Durch die alternierende, induktive Wirkung eines Substituenten werden die Elektronenoktetts der Benzol-C-Atome abwechselnd stabilisiert oder gelockert. Je nach der Stellung des ersten Substituenten zum Ring-C-Atom muß man auch hier zwei Fälle unterscheiden:

a) Das induzierende Schlüsselatom befindet sich in direkter Bindung an einem Benzol-C-Atom:



Im Chlorbenzol werden demnach die Oktetts an C₂, C₄, C₆ stabilisiert. Daher werden an diesen Stellen zwar Protonen leichter ablösbar sein als an den anderen Stellen, aber die Neigung zur Aufnahme von kationoiden Substituenten ist geringer als im freien, unsubstituierten Benzol!

b) Das induzierende Schlüsselatom befindet sich durch ein Kohlenstoffatom getrennt vom Benzol-C-Atom:



Dann tritt an den Stellen C₁, C₃, C₅ eine Stabilisierung der Elektronenoktetts der C-Atome und damit erleichterte Protonenabgabe ein. Wie dieser RCO-Substituent wirken auch Sulfo-, Nitro-, Cyan- und Carboxylgruppen. Hier tritt die Wirkung der „polaren“ Sulfogruppe in Erscheinung. Da der A-Effekt von der Elektronenaffinität der Schlüsselatome abhängig ist, wird er in der Reihenfolge N < O < Cl zunehmen.

Der F-Effekt. Der allgemeine F-Effekt bewirkt eine entweder ab- oder zunehmende Elektronendichte und damit Protonenlockerung oder -festigung an den C-Atomen $\left. \begin{matrix} C_2 & C_3 \\ C_6 & C_5 \end{matrix} \right\} C_4$ und klingt mit der Entfernung rasch ab. Für seine Größe ist die Ladung und Raumerfüllung des ersten Substituenten maßgebend. Aus diesen Betrachtungen folgt

zunächst, daß die E- und A-Effekte der Substituenten auf die Stellungen 2, 4, 6 des Benzolrings immer gleichsinnig einwirken. Entweder sind dort einsame Elektronenpaare zur weiteren kationoiden Substitution vorhanden oder diese C-Atome besitzen Elektronenlücken.

Auf die meta-Stellungen, also auf C₃ und C₅, wirken nur die induktiven A- und F-Effekte.

Betrachten wir jetzt das Zusammenwirken dieser drei Effekte in bestimmten Monosubstitutionsprodukten des Benzols zur Erklärung der dirigierenden Wirkung der Substituenten und der relativen Leichtigkeit der Weitersubstitution.

Anilin, ebenso das *Phenol*, werden leichter als das Benzol selbst substituiert. Eine Halogenierung, Nitrierung, Sulfonierung findet vorwiegend in ortho- und para-Stellung statt infolge des großen + E-Effektes der OH- und NH₂-Gruppe (einsames, verschiebliches Elektronenpaar am O- und N-Atom, O- und N-Atome „schließen“ den Kohlenwasserstoff auf: „Schlüsselatome“). Hingegen wird *Acetanilid* z. B. wesentlich schwerer in ortho- und para-Stellung bromiert; denn das Carbonyl der Acetylgruppe schwächt infolge seiner induktiven Effekte die elektromere Verschieblichkeit des einsamen Elektronenpaares am N-Atom, das Elektronenoktett des N-Atoms ist stabilisiert. Daneben findet noch eine Beanspruchung des einsamen Elektronenpaares durch die innere Mesomerie der CONHR-Gruppe statt, wodurch der + E-Effekt der NH-Gruppe ebenfalls abgeschwächt wird (siehe S. 143).

Den E-Effekt des Stickstoffatoms kann man ganz ausschalten, wenn man z. B. das einsame Elektronenpaar mit einem Sauerstoffatom anteilig macht, wie im *Dimethylanilin-N-oxyl* oder durch Überführung in ein Ammoniumsalz. Infolgedessen kann eine dirigierende Wirkung dann nur noch von den induktiven A- und F-Effekten ausgehen. Daher werden, wie der Versuch zeigt¹, nur die Stellen C₃ bzw. C₅, also die meta-Stellungen, und zwar ziemlich schwer angegriffen. In gleicher Weise wird Dimethylanilin in konz. Schwefelsäure (erst Ammoniumsalzbildung!) in meta-Stellung nitriert². Bei der Sulfurierung erhält man überwiegend meta- neben para-Substitutionsprodukt.

Bei den *Halogenbenzolen* erfolgt die Substitution schwerer als beim Benzol selbst, und zwar an den Stellungen 2, 4, 6. Die Halogene lenken infolge ihres + E-Effektes (einsame Elektronenpaare am Cl) in ortho- und para-Stellung. Durch ihre starken induktiven Effekte werden aber die dort verfügbaren Elektronenpaare stabilisiert, reaktionsträge, die Substitution erschwert. Da auch die >N=O-Gruppe z. B. im *Nitrosobenzol* noch ein einsames Elektronenpaar enthält, dirigiert sie bei der Halogenierung und Nitrierung nach ortho- und para-Stellung, wenngleich die Wirkung recht schwach ist infolge des kleinen positiven

¹ BAMBERGER, E., u. F. TSCHIRNER: B. **32**, 1890 (1899). — VOBLÄNDER, D., u. SIEBERT: B. **52**, 285 (1919).

² Anilin liefert aus denselben Gründen bei der Nitrierung in konz. H₂SO₄ ungefähr 50% meta-Derivat, siehe HOLLEMANN, HARTOGS u. VAN DER LINDEN: B. **44**, 704 (1911).

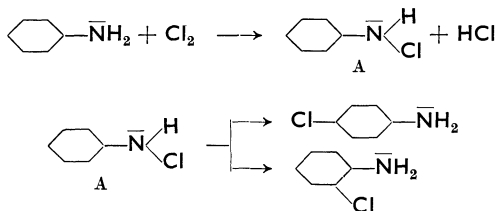
E-Effektes¹. Nach der klassischen Substitutionslehre wäre NO ein Substituent zweiter Art und müßte nach meta dirigieren!

Die Substitution von *Alkylbenzolen* erfolgt vorwiegend in ortho- und para-, daneben in mitunter beträchtlichen Mengen in meta-Stellung. Der elektromere E-Effekt ist hier gleich Null, so daß die induktiven A- und F-Effekte die Weitersubstitution lenken.

Bei dem *Acetophenon* wirkt der $-E$ -Effekt so, daß an den Stellen C_2, C_4, C_6 Elektronenlücken auftreten, dort also die Substitution erschwert wird. Der induktive A-Effekt stabilisiert dagegen die Oktetts an C_3, C_5 , so daß hier zwar eine wenn auch erschwerte Substitution möglich ist. Die beiden Effekte bewirken hier überwiegend die Bildung eines meta-Substitutionsproduktes, die para-Stellung wird nur in geringem Maße angegriffen. Daneben erfolgt eine Substitution in ortho-Stellung, wofür vermutlich sterische Effekte im „Reaktionsknäuel“ (H-Brücken) verantwortlich sind.

Nitrobenzol oder *Benzoesäure* werden in der meta-Stellung weiter-substituiert. Hier ist der $-E$ -Effekt klein, aber durch den A- und F-Effekt werden die meta-Stellungen angreifbar. Die Polarisierung des Moleküls erfolgt in Richtung auf Grenzformeln, in denen die einsamen Elektronenpaare an den C-Atomen C_3 und C_5 auftreten. Die Substitution gelingt wegen der überwiegenden induktiven Effekte schwerer als beim Benzol selbst.

Vielfach wird angenommen, daß neben dieser direkten Einführung von Substituenten in den Kern auch ein unter Umlagerung eines Zwischenproduktes verlaufender *indirekter Substitutionsvorgang* sich abspielt². So soll z. B. bei der Einwirkung von Chlor auf Anilin erst ein N-Mono-chloranilin entstehen, das sich in einer zweiten anschließenden Reaktionsphase in ortho- und para-Chloranilin umlagert.



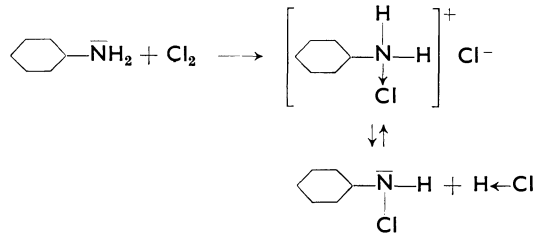
Ein Produkt der Konstitution A läßt sich in der Tat unter besonderen Versuchsbedingungen hier und in anderen ähnlichen Fällen in Substanz isolieren und nachfolgend in das ortho- bzw. para-Chloranilin umlagern, was für die Richtigkeit dieses Reaktionsweges zu sprechen scheint. Wie stellt sich hierzu die elektronentheoretische Betrachtungsweise?

Die erste Phase der Reaktion wird zweifellos in der Aufnahme eines Cl^+ -Kations an das einsame Elektronenpaar des Stickstoffs bestehen.

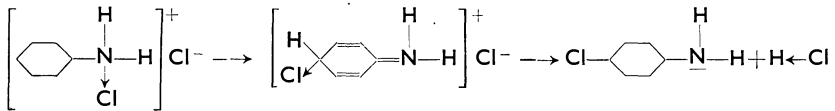
¹ HAMMICK u. ILLINGWORTH: Soc. **1930**, 2358. — Über den mesomeren Effekt der Sulfoxydgruppe siehe HAMMICK u. WILLIAMS: Soc. **1938**, 211.

² Ausführliches siehe HENRICH: Theorien der organischen Chemie. 5. Aufl. Braunschweig 1924, S. 171—73.

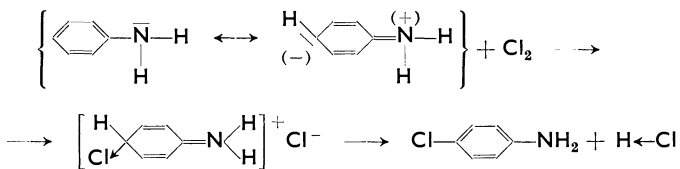
Aus dieser Verbindung kann durch Abspaltung von $\text{H}\leftarrow\text{Cl}$ das N-Chlor-substitutionsprodukt entstehen.



Es ist nun eine allgemeine experimentelle Erfahrung, daß zur Umlagerung solcher N-X-Substitutionsprodukte immer die Gegenwart von Säuren erforderlich ist, d. h. es entsteht mit Säuren wieder das primäre Reaktionsprodukt. Erst aus diesem erfolgt die Umlagerung. Die Wanderung des Chlors aus der Seitenkette in den Kern ist durch die verschiedenen Elektronenaffinitäten bedingt. Das Chlor wandert hier zweifellos als Kation, denn es sucht sich eine Stelle im Molekül auf, an der ihm ein einsames Elektronenpaar zur Verfügung gestellt werden kann. Dies ist aber auf Grund der E-, A- und F-Effekte an den Stellen C_2 , C_4 , C_6 der Fall. So entsteht wiederum ein salzartiges Zwischenprodukt, das sich unter $\text{H}\leftarrow\text{Cl}$ -Abspaltung zum ortho- oder para-Chloranilin aromatisiert und damit stabilisiert.



Damit kommen wir zu dem gleichen Reaktionsweg zurück, wie er einer direkten kationischen Substitution entspricht:



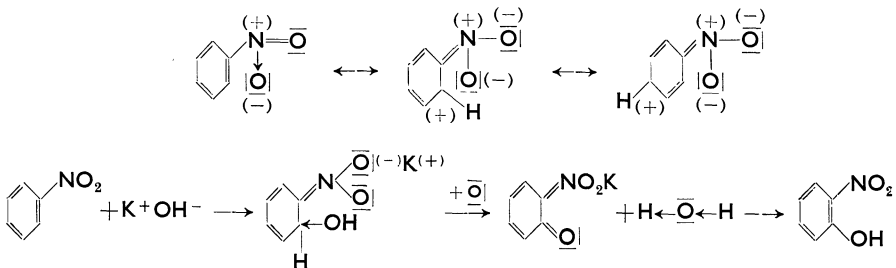
Es ist daher ziemlich unwahrscheinlich, daß sich erst das N-Chloranilin bildet, dies erneut in das primäre Zwischenprodukt mit der zugesetzten Säuremenge rückläufig übergeht und dann aus einer Kationotropie heraus in ortho- oder para-Chloranilin übergeht. Vielmehr wird unter normalen Bedingungen der direkte kationische Substitutionsweg eingeschlagen. B. EISTERT¹ drückt dies so aus: „die Reaktion führt nicht über N-Chloranilin, wohl aber nahe an dem primären Zwischenprodukt vorbei“. Unter geeigneten Bedingungen kann man daher, wie der Versuch zeigt, N-Chloranilin isolieren und zum ortho-

¹ EISTERT, B.: Buch, S. 97: Zit. S. 2.

und para-Chloranilin umlagern. Diese Erklärung des Reaktionsablaufes einer an sich einfachen Reaktion enthüllt bereits die ganze Schwierigkeit, einen Reaktionsmechanismus aufzuklären. Dadurch, daß sich Zwischenstoffe in Substanz isolieren lassen, ja daß diese Zwischenstoffe unter gleichen Versuchsbedingungen wie in einem direkt durchgeführten Versuch sich zu den gleichen Endprodukten umlagern lassen, ist noch lange kein Beweis dafür gegeben, daß diese Zwischenprodukte zwangsläufig auftreten müssen. Diese Tatsache macht jede Deutung eines Reaktionsablaufs, abgesehen von vielen anderen Dingen, außerordentlich schwierig, wenn nicht mit den derzeitigen Hilfsmitteln unmöglich. Besonders wichtig ist dies für biologische Probleme, bei denen vielfach aus der Tatsache der Isolierung einer Substanz auf ihr normales zwangsläufiges Vorkommen im Ablauf des biologischen Geschehens geschlossen wird. Immerhin, da sich derartige „Zwischenstoffe“ leicht in den direkten Reaktionsablauf hineinsteuern lassen, können sie doch große biologische Bedeutung als „Depots“ oder Puffersubstanzen besitzen¹. Im übrigen ist es eine Frage der Reaktionsgeschwindigkeiten und damit auch der Temperatur, des Mediums, des Katalysators usw., ob solche „Zwischenstoffe“ auftreten oder nicht². Weitere Umlagerungsreaktionen dieser Art sind im Kap. V, S. 335 zusammengestellt.

Wir haben bisher immer nur den kationischen Substitutionsmechanismus besprochen. Man kennt aber auch eine Reihe von Fällen, in denen eine *anionide Substitution* etwa durch OH^- oder NH_2^- , CN^- erfolgt. Hier werden also die dem kationoiden Substitutionsweg entgegengesetzten Tatsachen maßgebend sein. Bei diesem Substitutionsweg suchen sich die anioniden Substituenten Stellen mit Elektronenlücken, da sie selbst einsame Elektronenpaare mitbringen. Sie werden daher von dem ersten schon vorhandenen Substituenten an diejenigen Stellen im Molekül dirigiert, an denen eine kationide Substitution erschwert oder unmöglich ist.

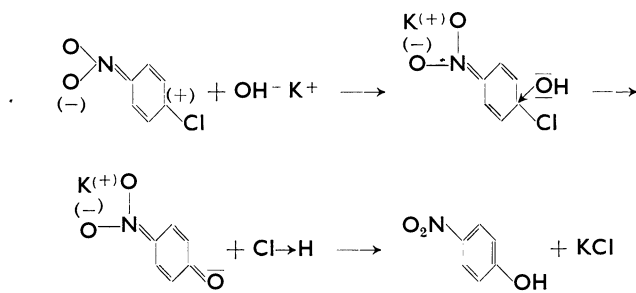
Ein wichtiges Beispiel solcher anionoider Substitutionen sind die *oxydativen Alkalischemelzen*. So entsteht z. B. beim Schmelzen von Nitrobenzol mit Alkali das ortho-Nitrophenol:



¹ Privatmitteilung von B. EISTERT.

² Siehe W. LANGENBECK: Die organischen Katalysatoren und ihre Beziehungen zu den Fermenten. Berlin 1935 — Ang. Ch. 45, 97 (1932) — B. 70, 672 (1937) — Lehrbuch der organischen Chemie. Steinkopff 1938.

Dabei wird der zu ersetzende Wasserstoff als *Anion*, nicht als Proton abgelöst, hingegen der Wasserstoff der OH-Gruppe als Proton unter $H \leftarrow O \leftarrow H$ -Bildung entfernt. Die Ablösung des H^- -Anions ist nur durch die gleichzeitige Bindung an Sauerstoff möglich $[\bar{O} + H] \rightarrow [|\bar{O} \leftarrow H|]^-$. Der +E- und A-Effekt bewirken miteinander das Auftreten von Elektronenlücken am C_2 , C_4 , C_6 , so daß eine anionoide Substitution vor allem am C_2 oder C_6 ermöglicht wird. Die Nitrogruppe, die sonst einen Substituenten in meta-Stellung lenkt, führt einen anionischen dementsprechend in ortho-Stellung. Grundsätzlich liegen also die gleichen Verhältnisse vor wie bei der kationoiden Substitution, nur sozusagen mit umgekehrten Vorzeichen. Die anionoide Substitution ist nur an C-Atomen mit Elektronenlücken (positiven C-Atomen) bei gleichzeitigem Vorhandensein eines als Anion abspaltbaren Restes möglich. Im obigen Fall war dies das H^- -Anion. Chlor läßt sich wegen seiner größeren Elektronenaffinität noch leichter als Anion abspalten, z. B. bei der Einwirkung von NH_2^- , OH^- , CN^- -Anionen auf para-Nitrochlorbenzol¹:



Im Gegensatz hierzu ist das Chlor ohne die Wirkung der Nitrogruppe, also im Chlorbenzol, recht fest gebunden, schwer „beweglich“². Hieraus sieht man, daß auch eine Rückwirkung des aromatischen, substituierten Kernes auf die Reaktionsfähigkeit eines anderen Substituenten vorhanden ist. Wie daher der Substituent den aromatischen Kern beeinflusst, so findet auch umgekehrt eine Beeinflussung des Substituenten durch den Kern statt.

Bevor wir diese Verhältnisse besprechen, ist noch kurz auf den dritten Reaktionsweg einzugehen, die „atomare“ Substitution. Bei der *Weiterchlorierung von Chlorbenzol* in der Gasphase bei 500—600° erfolgt der Eintritt des Chlors in 3- und 5-Stellung, also unter Bildung eines *symmetrischen* Benzolderivates, das thermisch am beständigsten ist. Wesentlich für diesen Verlauf ist aber, daß polarisierende Einflüsse, Katalysatoren, *völlig* ausgeschlossen sind. Andernfalls entsteht 1,2,4-

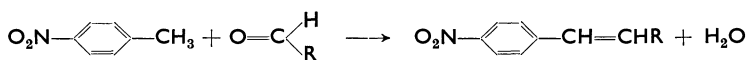
¹ Weitere Beispiele bei ROBINSON: Slg. chem. u. chem.-techn. Vorträge N. F. 14, 65 (1932).

² Dafür tritt die Bildung metallorganischer Verbindungen wie C_6H_5Li oder C_6H_5MgCl aus hier „aromatisch“ gebundenem Halogen und Alkali- und Erdalkalimetallen leicht ein.

Trichlorbenzol¹. Nur im extremen Falle ist ein rein thermischer atomarer Reaktionsweg möglich. Sowie polarisierende Einflüsse mitspielen, tritt der atomare Weg selbst in der Gasphase völlig zurück gegenüber dem kationischen Substitutionsvorgang. Auch die *Chlorierung des Pyridins* in der Gasphase hat zu ähnlichen Ergebnissen geführt². Bei der unter Stickstoff bei 270° über gekörntem Bimsstein erfolgenden Chlorierung entstehen 31% 2-Chlorpyridin, bei 400° überwiegend das 2,6-Dichlorpyridin. Nimmt man die Halogenierung bei niedrigeren Temperaturen, etwa 220°, vor, dann bildet sich 3,5-Di- und 3,4,5-Trichlorpyridin. Ganz anders verläuft die Einwirkung von Chlor auf eine Schmelze von Pyridinchlorhydrat bei 165—175°; es entsteht das 3,5-Dichlorpyridin.

e) Rückwirkung des aromatischen Systems auf den Substituenten.

Ein Beispiel für die Rückwirkung des aromatischen Kerns auf den Substituenten haben wir schon im Vorangehenden kennengelernt. Es ist dies die Tatsache, daß ein in ortho- oder para-Stellung zu einer Nitrogruppe befindliches Halogenatom in seiner Reaktionsfähigkeit gesteigert wird. Es wird leicht austauschbar, durch die Nitrogruppe „beweglich“ gemacht. Bekannt ist ferner die Steigerung der Reaktivität einer Methylgruppe, die in ortho- oder para-Stellung zu einer Nitrogruppe steht. Durch die induktiven Effekte der Nitrogruppe werden die Protonenbeweglichkeiten im Methyl so gesteigert, daß z. B. Aldolkondensationen möglich sind, an deren Ablauf im übrigen auch die elektromeren Effekte der NO₂-Gruppe Anteil haben (vgl. später S. 315),



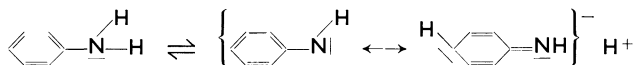
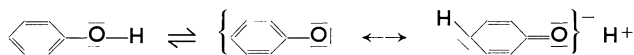
Außer dieser über das aromatische System hin erfolgenden gegenseitigen Beeinflussung der Substituenten wirkt auch der Kern für sich ebenfalls auf das chemische Verhalten des Substituenten ein.

Von den zahlreichen bekannten Beispielen seien nur wenige angeführt: Die Phenole sind wesentlich saurer als die Alkohole, d. h. mit anderen Worten, die Acidität einer OH-Gruppe, ihre Protonenbeweglichkeit, ist durch die direkte Verknüpfung mit einer Doppelbindung $-\text{C}=\text{C}/\text{OH}$ gesteigert. Das gleiche gilt sinngemäß für entsprechende Aminoverbindungen $-\text{C}=\text{C}/\text{NH}_2$, die ebenfalls eine gewisse Acidität zeigen. Anilin bildet sogar stabile Alkalimetallverbindungen C₆H₅NHK! In beiden Fällen beruht die Beständigkeit der Anionen dieser Salze ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}^-$) auf einer durch Mesomerie verringerten Protonenaffinität des O- bzw. N-Atoms. Das einsame Elektronenpaar des N- oder O-Atoms, das für die Bindung des Protons zu sorgen hat, ist durch die Beteiligung an der Mesomerie in Anspruch ge-

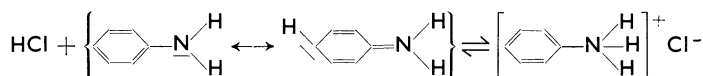
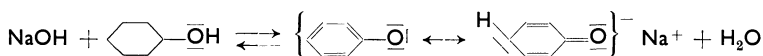
¹ WIBAUT, VAN DE LANDE u. WALLACH: R. 52, 794 (1933); 56, 815 (1937). — Dow: Am. Pat. 2095275.

² WIBAUT, J. P., u. J. R. NICOLAI: R. 58, 709 (1939).

nommen und steht daher dem Proton nicht mehr vollständig zur Verfügung¹.



bzw.



Die acidifizierende Wirkung des Phenyls beruht weitgehend auf diesem —E-Effekt, außerdem ist noch die induktive Wirkung der π -Elektronen des Benzolkerns an der Steigerung der Acidität beteiligt. Auch in anderen Fällen macht sich die Rückwirkung des aromatischen Systems auf einen Substituenten deutlich bemerkbar. So sinkt z. B. die Basizität einer NH_2 -Gruppe sehr beträchtlich bei Angliederung an ein aromatisches System ($\text{CH}_3\text{NH}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$).

Im Chlorbenzol ist das Halogen infolge der Beteiligung an der Mesomerie des Gesamtsystems relativ fest gebunden. Im auffallenden Gegensatz zu dem reaktionsträgen Verhalten aromatisch gebundenen Halogens steht die Leichtigkeit, mit der Mg, Li oder Na meist in Gegenwart von absolutem Äther Metallverbindungen des Benzols bilden. Hier dürften Anordnungen mit entkoppelten Elektronen und keine polaren Grenzformen die Reaktion einleiten. Man wird durch diese besondere Reaktion an die Verhältnisse erinnert, die bei der Hydrierung mit katalytischem oder „alkalisch“ nascierendem Wasserstoff bzw. bei der Halogen- oder Metallanlagerung an Doppelbindungssysteme herrschen. Tritt dagegen zwischen das Chloratom und den Benzolkern eine CH_2 -Gruppe wie im Benzylchlorid ein, so wird die Mesomerie zum Cl-Atom unterbrochen, und nun ist das Chloratom wieder ähnlich reaktionsfreudig wie in den Alkylhalogeniden.

Sehr anschaulich äußert sich die Wechselwirkung von Substituent und ungesättigtem System in den Dipolmomenten². Eine exakte Auswertung der Ergebnisse an aliphatischen und aromatischen, den gleichen Substituenten tragenden Verbindungen ist noch nicht mit voller Sicherheit möglich. Die Verhältnisse beim Benzol und den anderen aromatischen Systemen sind besonders verwickelt. Das ist von vornherein zu erwarten, da ja das Grundsystem selbst, das Benzol, der theoretischen Deutung nicht in einfacher Weise zugänglich ist. Wir haben uns daher bewußt auf die Wiedergabe weniger Reaktions-

¹ Vgl. C. K. INGOLD: Nature [London] **133**, 946 (1934).

² SUTTON, E.: Proc. Roy. Soc. [London] (A) **133**, 668 (1931). — BIRTLES u. HAMSON: Soc. **1937**, 10. Aus ihren Dipolmessungen schließen die Verfasser, daß die Mesomerie mit einer Streckung der Moleküle verbunden ist.

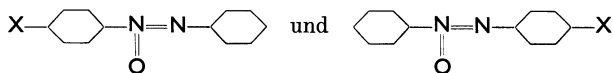
typen beschränkt, da die Fülle verschiedenster Untersuchungen unter zum Teil wenig vergleichbaren Bedingungen und ihre mögliche Erklärung die vorliegende Darstellung zu umfangreich und unübersichtlich gestalten würde. Am Anfang der Besprechung der Substitutionstheorien war bereits darauf hingewiesen worden, daß wir uns der von B. EISTERT vertretenen Theorie der Substitutionsregelmäßigkeiten anschließen, da sie wohl den zur Zeit besten Ausdruck für das reaktive Verhalten der Aromaten wiedergibt. In gewisser Hinsicht stellt diese Theorie eine Weiterentwicklung der bekannten Vorstellungen von VORLÄNDER dar. Sie stimmt hinsichtlich des F- und E-Effektes mit den Vorstellungen der englischen Schule, vertreten durch INGOLD, LAPWORTH, ROBINSON und anderen, überein. Für den A-Effekt gilt dies nicht (vgl. die Ausführungen auf S. 66 über die Deutung des A-Effektes in gesättigten Verbindungen). Es muß das weitere Bestreben der praktisch-chemischen und theoretisch-physikalischen Forschung sein, diese äußerst wichtigen, experimentell ermittelten Gesetzmäßigkeiten weiter zu ergänzen, um aus allgemeinen Erfahrungen heraus wieder in Neuland vorstoßen zu können.

D. Die Stickstoff-Stickstoff-Doppelbindung.

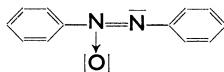
1. Die Azoxybindung.

In den von ZININ¹ entdeckten Azoxyverbindungen liegt eine Kombination eines —N=O mit einem N=N -Doppelbindungs-System vor. Ursprünglich erteilte man diesen Verbindungen wegen ihrer Beständigkeit gegen Oxydationsmittel und ihrer Neutralität eine 3-Ringformel (KEKULÉ)². Diese lange Jahre als gültig angesehene Formel R—N—N—R wurde aber aufgegeben, als A. ANGELI³ die Existenz

zweier strukturisomerer Monoderivate der Azoxyverbindungen beweisen konnte, deren Verschiedenheit durch die 3-Ringformel nicht erklärt werden kann. Daher führte ANGELI die folgende *Strukturformel* ein:



die nach der Elektronentheorie mit einer semipolaren $\text{N}\rightarrow\text{O}$ -Bindung geschrieben werden muß⁴ (die „5. Valenz“ des Stickstoffs ist hier, wie stets eine Ionenbeziehung):



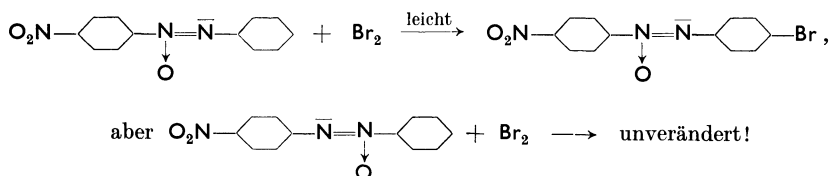
¹ ZININ: J. pr. **36**, 93 (1841). ² KEKULÉ: B. **3**, 233 (1870).

³ ANGELI, A.: Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. (5) **15**, 480 (1906).

⁴ Zusammenfassende Darstellung: Die Azoxyverbindungen. E. MÜLLER: Ahrens Sg. N. F. **33**. Stuttgart 1936.

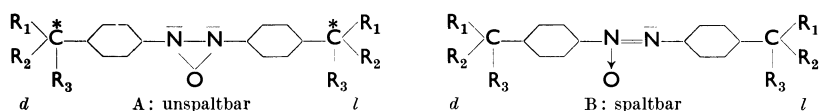
Der Beweis für die Richtigkeit dieser Formulierung ist in doppelter und voneinander ganz verschiedener Weise gegeben worden.

ANGELI stellte fest, daß eine Azoxyverbindung, die in dem zur N→O-Gruppe benachbarten Kern substituiert ist, leicht am anderen Benzolkern angegriffen wird. Umgekehrt ist eine Substitution in dem der N→O-Gruppe benachbarten Phenylkern sehr erschwert bzw. verhindert, z. B.



Dieses Verhalten wird verständlich, wenn man bedenkt, daß die Azoxygruppe einen Substituenten stets nach para-Stellung erleichtert dirigiert (einsames Elektronenpaar am N, +E-Effekt), daß hingegen die N→O Gruppe nach der meta-Stellung zwingt und die Substitution obendrein verzögert. (Hier ist kein positiver E-Effekt vorhanden, sondern im wesentlichen spielen nur induktive Effekte neben dem —E-Effekt eine Rolle.) Das Verhalten der ANGELISCHEN Isomeren spricht sehr zugunsten einer Strukturisomerie und läßt so auf chemischem Wege eine Strukturermittlung sicher durchführen. Ein ganz anderer, gleichzeitig und unabhängig voneinander von MARVEL¹ und E. MÜLLER² durchgeführter Strukturbeweis geht von folgender Überlegung aus:

Wären für die Azoxyverbindungen die 3-Ringformeln richtig, so müßte bei geeigneter Substitution durch asymmetrische C-Atome (C*) eine unspaltbare meso-Verbindung auftreten. Bei Richtigkeit der ANGELISCHEN Formel ist aber eine spaltbare Racemform zu erwarten:



Die Form B darf wegen der —N=N-Gruppe keine Symmetrieebene und

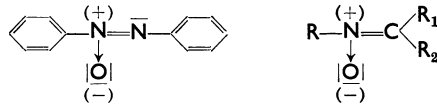
kein Symmetriezentrum besitzen. In der Tat ließ sich die Spaltung geeigneter Azoxyverbindungen durchführen, ein überzeugender und unangreifbarer Beweis für die Richtigkeit der ANGELISCHEN Formel. Aus Parachormessungen³ von Azoxyverbindungen ist zu entnehmen, daß diese Stoffe in grundsätzlicher Übereinstimmung mit der ANGELISCHEN Formulierung eine semipolare Bindung enthalten, also in Bestä-

¹ MARVEL: Am. Soc. **55**, 2841 (1933).

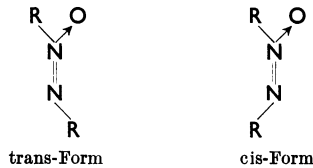
² MÜLLER, E.: A. **521**, 72 (1935).

³ SUGDEN: Soc. **127**, 1531 (1925) u. MUMFORD u. PHILLIPS: Soc. **131**, 2113 (1929).

tigung der elektronentheoretischen Formulierung wie die N-Alkyläther von Oximen wiedergegeben werden müssen.



Die Azoxyverbindungen sind aber noch in anderer Hinsicht eine theoretisch sehr interessante Stoffklasse. Unter der Voraussetzung, daß die HANTZSCH-WERNERSche¹ Auffassung einer geometrischen Isomerie von N=N-Verbindungen in Analogie zu den Oximen >C=NOH und Stoffen mit einer C=C-Doppelbindung richtig ist, müßten auch symmetrische Azoxyverbindungen in *isomeren cis-trans-Formen* darstellbar sein:



ANGELI² gelang die Darstellung solcher Verbindungen nicht. In dem Schrifttum fanden sich aber Angaben von REISSERT³, der annahm, zu isomeren Formen des Azoxybenzols und o-Azoxytoluols gelangt zu sein. Eine Entscheidung für das Vorhandensein einer Stereoisomerie herbeizuführen, gelang REISSERT nicht. Später wurden diese Verbindungen als vielleicht polymere oder polymorphe Formen der normalen Azoxyverbindungen angesehen⁴.

Die sichere Entscheidung, daß in diesen und ähnlichen Verbindungen in der Tat Stereoisomere vorliegen, gelang erst E. MÜLLER⁵ und Mitarbeitern. Sie konnten zunächst meta- und para-substituierte Iso-Azoxyverbindungen darstellen, so daß die Isomerie nicht allein auf den Grundstoff und seine in ortho-Stellung substituierten Derivate beschränkt blieb. Den Beweis für das Vorliegen geometrischer Isomerie führten sie mittels der UV-Absorptionsspektren, die sich bei den isomeren Verbindungen in analoger Weise wie bei anderen cis-trans-Isomeren unterscheiden. Die eindeutige Konfigurationsermittlung ließ sich durch Dipolmessungen erbringen, deren Ergebnisse insgesamt zu dem zwingenden Schluß führen, daß diese Isomerie sich nur durch räumliche Verschiedenheiten der betrachteten Verbindungen erklären läßt. Die Unterschiede der Dipolmomente der Isomeren sind sehr beträchtlich, trans-Azoxybenzol: $\mu = 1,70$ D, cis-Azoxybenzol: $\mu = 4,67$ D.

¹ HANTZSCH-WERNER: B. **23**, 11 (1890).

² ANGELI, A.: Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. **22**, 201, 282 (1913).

³ REISSERT: B. **42**, 1364 (1909).

⁴ HANTZSCH u. REDDELEN: Die Diazoverbindungen. Berlin: Verlag Julius Springer 1921, S. 72.

⁵ MÜLLER, E.: A. **493**, 167 (1932); **495**, 133 (1932) — Ph. Ch. (A) **162**, 281 (1932) — A. **500**, 296 (1933). — AUWERS, K. v.: A. **499**, 123 (1932).

Die labilen, höher schmelzenden und schwerer löslichen Verbindungen stellen die cis-Formen dar, deren Umlagerung in die stabilen trans-Formen z. B. durch Licht, Halogene oder Wärme bewirkt werden kann. Damit war zum ersten Male der grundsätzlich wichtige Nachweis einer geometrischen Isomerie an einer N=N-Doppelbindung in Bestätigung der WERNERSchen Anschauung geführt worden.

2. Die Azobindung.

Ebenso wie die Azoxyverbindungen sollten nach der HANTZSCH-WERNERSchen Theorie auch Azoverbindungen in cis-trans-isomeren Formen auftreten.



Diese Isomerie ist erst vor kurzem von HARTLEY¹ bestätigt worden, dem es gelang, durch Bestrahlung von trans-Azobenzol mit UV-Licht die isomere cis-Form herzustellen. Der exakte Beweis für die Konfiguration dieser Verbindung läßt sich durch Messungen der Dipolmomente führen. Das normale, lange bekannte Azobenzol besitzt infolge der trans-Stellung der Phenylgruppen das Moment Null, während dem cis-Azobenzol ein Moment von $\mu = 3$ D zukommt. Die cis-Form schmilzt ebenso wie das cis-Azoxybenzol höher als die trans-Form und läßt sich außerordentlich leicht in das stabile Isomere umlagern.

Aus der Größe des Momentes der cis-Form ($\mu = 3$ D) läßt sich auch das zu erwartende Moment des cis-Azoxybenzols abschätzen. Da trans-Azoxybenzol selbst schon ein Moment von $\mu = 1,70$ D besitzt, wird das cis-Azoxybenzol ein Moment von etwa $1,70 + 3 = 4,70$ D haben. Damit steht der gefundene Momentwert von $4,67$ D in bester Übereinstimmung, so daß die beobachteten großen Differenzen der Momentwerte von cis- und trans-Azoxyverbindungen nichts außergewöhnliches darstellen.

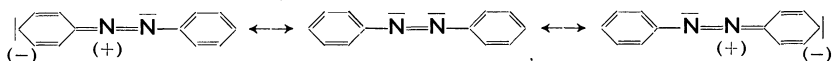
Die HANTZSCH-WERNERSche Idee der möglichen Raumisomerie an N=N-Doppelbindungen in Analogie zu C=C-Verbindungen hat somit ihre letztmögliche Bestätigung erfahren². Neben cis-trans-isomeren Oximen kennen wir heute cis- und trans-Azoxy- und Azoverbindungen.

¹ HARTLEY: Nature [London] **140**, 281 (1937) — Soc. **1938**, 633. — Eine chromatographische Trennung der cis-trans-isomeren Azoverbindungen an Al_2O_3 beschreibt A. H. COOK: Soc. **1938**, 876; **1939**, 1309, 1315. — Vgl. ferner L. ZECHMEISTER, O. FREHDEN, P. F. JÖRGENSEN: Naturwiss. **26**, 495 (1938).

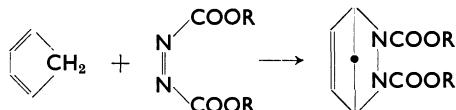
² Der Atomabstand der beiden doppelt gebundenen N-Atome beträgt rund $1,23$ Å, ist also kleiner als der entsprechende C—C-Abstand ($1,33$ Å). — Über die Kristallstruktur und Konfiguration der isomeren Azobenzole vgl. I. M. ROBERTSON: Soc. **1939**, 232. — Sowie I. I. LANGE, I. M. ROBERTSON u. I. WOODWARD: Proc. Roy. Soc. [London] (A) **171**, 398 (1939).

Die häufig zu bemerkende große Umlagerungstendenz der cis-Verbindungen hängt zweifellos mit dem räumlichen Aufbau der äußeren Elektronenschale des dreibindigen Stickstoffs zusammen. Die gleiche Erscheinung treffen wir auch bei den Verbindungen N (a, b, c), deren optische Spaltung bis jetzt nicht gelang. Auf die Bedeutung dieser Frage für die Konstitution der normalen Diazoverbindungen sei hier schon hingewiesen (vgl. Kap. III, S. 236 ff.).

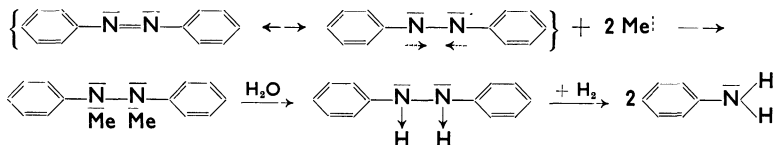
Bei den *aromatischen Azoverbindungen* ist folgende Mesomerie möglich:



Das Vorhandensein dieser Mesomerie macht es — in Analogie zu den aromatischen Diazoverbindungen, vgl. S. 235 ff. — verständlich, daß aliphatische Azoverbindungen wegen des Fehlens dieser Mesomeriemöglichkeit instabiler als die aromatisch substituierten Stoffe sind. Treten zu dem N=N-Bindungssystem eine oder zwei weitere C=O-Doppelbindungen in Konjugation, wie z. B. im Azodicarbonester, so erscheint die für solche Systeme (Maleinsäureanhydrid, Chinon) charakteristische Fähigkeit zur additiven Aufnahme von Dienen. Es findet die **DIELS-ALDERS**che Reaktion statt, z. B.¹



Im ganzen betrachtet, sind die Azoverbindungen wenig reaktionsfähige Substanzen, was für ihre Verwendung (Azofarbstoffe!) wichtig ist. Azoverbindungen werden von verdünnten wäßrigen Säuren oder Alkalilösungen nicht angegriffen und zeigen nur sehr schwach ausgeprägte basische Eigenschaften. Hingegen läßt sich die N=N-Doppelbindung mit Alkalimetallen² oder mit alkalisch nascierendem Wasserstoff hydrieren. Dabei entstehen die betreffenden Hydrazine. Bei vollständiger Hydrierung oder bei saurer Reduktion werden die entsprechenden Amine gebildet. Diese Reaktion findet zur Strukturermittlung von Azofarbstoffen häufig Verwendung³.



Die Umlagerungsreaktionen von Hydrazoverbindungen in Hydrazine werden an anderer Stelle besprochen⁴.

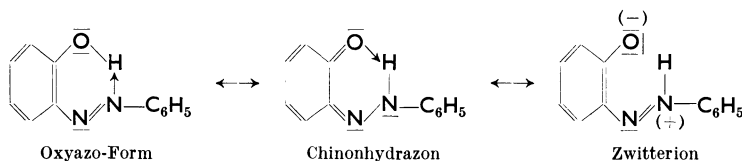
¹ DIELS, BLOM u. KOLL: A. **443**, 242 (1925).

² SCHLENK, W.: A. **463**, 281 (1929).

³ Über Farbstoffe siehe Kap. VI, S. 362.

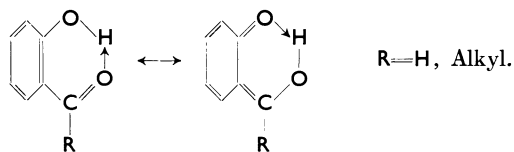
⁴ Vgl. Kap. V, S. 336.

Bei den *o*-Oxy-azoverbindungen liegen besondere Bindungsverhältnisse vor¹. Hier ist die Möglichkeit zur Ausbildung eines „Chelats“ durch eine H-Brücke gegeben. Die Grenzanordnungen entsprechen einer Oxy-azo- bzw. Chinonphenylhydrazon-Formel² und einem Zwitterion³.



Diese *o*-Oxy-azoverbindungen zeigen im Ultrarot weder die charakteristische OH- noch die NH-Bande⁴. Weiterhin bilden sich leicht stabile Komplexe mit solchen Metallen, die als typische Innerkomplexbildner bekannt sind⁵. Die innerkomplexen Metallverbindungen sind löslich in organischen Solventien, dagegen unlöslich in Wasser. Alle diese Eigenschaften weisen auf die „Chelat“-Bildung der *o*-Oxy-azoverbindungen eindeutig hin. In ihren Eigenschaften entsprechen sie den obigen Grenzanordnungen, teils als wahre *o*-Oxy-azoverbindungen, teils als Chinonphenylhydrazone. Die Chinonhydrazonformel ist nur eine Grenzformel der hier möglichen Mesomerie, deren andere Grenzanordnung die Zwitterionenformel ist, die mit der Oxyazoformel die Lage aller Bindungen, mit der Chinonhydrazonformel die Reihenfolge aller Atome gemeinsam hat. Eine Entscheidung auf Grund optischer Messungen ist hier ebenso unmöglich wie bei der Frage der Tautomerie von Säureamiden (vgl. Kap. V). Eine bestimmte Formulierung kann man daher diesen Verbindungen nicht erteilen, sie sind vielmehr typisch mesomere Stoffe.

Der analogen Erscheinung begegnet man auch bei den aromatischen *o*-Oxyaldehyden oder -Ketonen. An Stelle des Stickstoffs liefert das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe das einsame Elektronenpaar zur H-Brückenbindung⁶.



Schwieriger liegen die Verhältnisse bei den *p*-Oxyazoverbindungen. Diese Stoffe verhalten sich so, als ob sie teils wahre *p*-Oxyazo-, teils

¹ Vgl. hierzu SIDGWICK: Organic Chemistry of Nitrogen. S. 438ff.

² Vgl. PFEIFFER u. MASON: J. pr. **126**, 97 (1930) — J. Soc. Dyers Colourists **48**, 293 (1932).

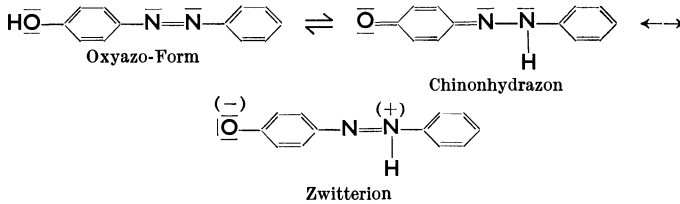
³ KUHN, R.: Naturwiss. **20**, 622 (1932).

⁴ HENDRICKS, WULF, HILBERT u. LIDDEL: Am. Soc. **58**, 1991 (1936).

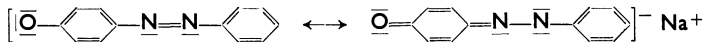
⁵ ELKINS, M., u. L. HUNTER: Soc. **1935**, 1598.

⁶ Diese „chelierten“ Verbindungen zeigen daher oft ein anderes physikalisches und chemisches Verhalten als die Verbindungen mit freier OH-Gruppe. Vgl. hierzu VAVON: Bl. (5) **5**, 6 (1938). — BONINO: B. (A) **71**, 141 (1938).

p-Chinonphenylhydrazone wären:



In den Anionen dieser „tautomeren“ Formen liegt eine Mesomerie beider Grenzarrordnungen vor:



Wieweit in den freien H-Verbindungen ein wahres Tautomeriegleichgewicht der Oxyazo- und Chinonhydrazonform vorhanden ist, läßt sich noch nicht sicher entscheiden¹. Denkbar wäre eine H-Brücken-anordnung zwischen 2 oder mehr Molekülen, deren „Grenzzustände“ der Oxyazo- bzw. der Chinonhydrazonformel entsprechen würden. Jedenfalls ist bei den para-Verbindungen nicht die gleiche Möglichkeit zur innermolekularen H-Brückenbildung wie in der ortho-Reihe vorhanden, woraus sich die beobachteten Unterschiede beider Verbindungsreihen im physikalischen und chemischen Verhalten erklären lassen.

III. Die dreifache Atombindung.

A. Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung.

1. Konstitution.

Außer den Stoffen mit einer doppelten C=C-Atombindung kennt man eine Reihe von Verbindungen, in denen zwei Kohlenstoffatome mit je drei Atombindungen $\text{---C}\equiv\text{C---}$ miteinander verknüpft sind, die *Acetylene*.

Eingehendere Untersuchungen über die Quantentheorie der dreifachen Kohlenstoffatombindung sind noch nicht durchgeführt worden. Die Verhältnisse dürften aber ähnlich liegen wie bei der C=C-Doppelbindung. Eine Atombindung der beiden C=C-Atome wird durch σ -Elektronen mit entgegengesetzten Spins hergestellt, die beiden anderen vermutlich durch π -Elektronen, ebenfalls mit paarweise entgegengesetzten Spins. Die Ebenen maximaler Ladungsdichte der π -Elektronen stehen senkrecht aufeinander. Wahrscheinlich findet eine Überlagerung der molekularen Elektronenzustände der π -Elektronen statt, so daß eine

¹ ARNDT u. EISTERT: B. **71**, 2040. — Vgl. ferner die umfangreichen Erörterungen über die „Konstitution“ der Oxyazoverbindungen in dem Schrifttum; z. B. K. v. AUWERS u. M. ECKHARDT: A. **359**, 336 (1908); **505**, 283 (1933). — BURAWOY, A.: A. **503**, 197 (1933); **509**, 60 (1934). — SLOTTA u. FRANKE: B. **64**, 89 (1931). — KUHN, R., u. F. BÄHR: A. **516**, 143 (1935) — Naturwiss. **20**, 622 (1932). — BORSCHÉ: A. **334**, 134, 167 (1904). — BERGMANN, E.: Trans. Faraday Soc. **32**, 1318 (1936). — PIERONI: Gazz. chim. ital. **55**, 793 (1925).

um die Kernverbindungsline rotationssymmetrische Elektronenfläche gebildet wird. Da die σ - und π -Elektronen paarweise antiparallele Spins besitzen, ist, im ganzen betrachtet, das Molekül diamagnetisch. Eine kleine paramagnetische Abweichung, die zahlenmäßig kleiner als bei der Doppelbindung ist ($+ 0,77 \cdot 10^{-6}$), läßt sich auf eine geringe magnetische Polarisierbarkeit zurückführen. Für den molekularen Aufbau der Acetylene folgt hieraus, daß infolge der Ladungsverteilung der π -Elektronen die Verbindung zweier C-Atome mittels einer Dreifachbindung gegen Drehung starr sein muß. Eine freie Drehbarkeit um die Kernverbindungsline ist demnach nicht vorhanden. Die Acetylene gleichen vielmehr starren Stäben, zeigen somit wegen der ebenen Lagerung der Liganden auch bei verschiedenen Substituenten $A-C\equiv C-B$ keine optische Aktivität. Gleichzeitig muß das Dipolmoment symmetrisch substituierter Acetylene $R-C\equiv C-R$ infolge innerer Kompensation gleich Null sein. Die lineare Anordnung verbietet auch das Auftreten cis-trans-isomerer Verbindungen.

Zu denselben Schlüssen führt auch die Modellbetrachtung des räumlichen Aufbaus der Acetylene nach den Vorstellungen VAN'T HOFFS. Die Tetraedermodelle stellen eine Dreifachbindung durch Aneinanderlagerung zweier Tetraeder mit je einer Dreiecksfläche dar (Abb. 33), woraus Starrheit des Systems, Nichtauftreten optischer Aktivität u. a. folgt, also das gleiche, was das Elektronenmodell ebenfalls fordert. Die Zahl der Isomeren wird wie immer von dem VAN'T HOFFSchen Modell richtig wiedergegeben. Jedoch ist das Modell wegen der „geknickten Valenzen“ physikalisch nicht sinnvoll und führt zu einem zu kleinen Abstand der beiden dreifach gebundenen Atome. Aus den Ergebnissen physikalischer Untersuchungen folgt, daß der gegenseitige Abstand der dreifach gebundenen C-Atome etwa $1,2 \text{ \AA}$ beträgt. Es ist also gegenüber dem Abstand der $C=C$ -Doppelbindung ($1,33 \text{ \AA}$) ein noch näheres Aneinanderrücken der beiden $C\equiv C$ -Atome eingetreten¹. Weiterhin stehen die Ergebnisse der verschiedenen physikalischen Untersuchungsmethoden (z. B. $\mu = 0$) beim $CH\equiv CH$ ² sämtlich im Einklang mit dem linearen Aufbau dieser Moleküle.

Neuere Untersuchungen der Elektronenbeugung von Methylacetylen, Diacetylen³ usf. weisen darauf hin, daß die neben einer $C-C$ -Dreifach-

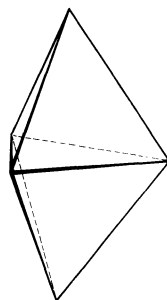


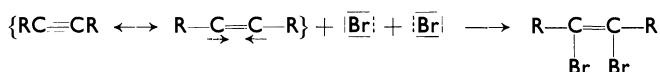
Abb. 33. Modell der Dreifachbindung nach VAN'T HOFF.

¹ WIERL, R.: Ann. Phys. **8**, 521 (1931); **13**, 453 (1932). — Ferner I. M. ROBERTSON u. I. WOODWARD: Proc. Roy. Soc. [London] (A) **164**, 436 (1938).

² DEBYE, P.: Z. El.Ch. **34**, 450 (1928). — Vgl. auch H. L. GÖBEL u. H. H. WENZKE: Am. Soc. **59**, 2301 (1937). — CURRAN, B. C., u. H. H. WENZKE: Am. Soc. **59**, 943 (1937).

³ PAULING, L., H. D. SPRINGALL u. K. J. PALMER: Am. Soc. **61**, 927 (1939). — Im $CH_3 \cdot C\equiv C-C \cdot CH_3$ ist der $C-C$ -Abstand $1,38 \pm 0,02 \text{ \AA}$. — Auch im Tolan $C_6H_5 \cdot C\equiv C \cdot C_6H_5$ tritt eine Verkürzung des Abstandes der Einfachbindung vom C-Atom des Phenylkerns zum dreifach gebundenen C-Atom auf: $1,40 \pm 0,02 \text{ \AA}$. — ROBERTSON, I. M., u. I. WOODWARD: Proc. Roy. Soc. [London] (A) **164**, 436 (1938).

Aus dem Carbeniumkation A entsteht bei geeigneten Stoffen ein Substitutionsprodukt, oder aber eine weitere Aufnahme des Br-Anions führt zur Additionsverbindung. Das entstehende Bromadditionsprodukt enthält aber noch eine C=C-Doppelbindung und kann daher erneut Halogen anlagern unter Herstellung einer einfachen C—C-Atombindung. Etwas grundsätzlich Neues treffen wir nicht an. Neben dem über polare Grenzanordnungen verlaufenden Reaktionsweg spielt der „atomare“ insbesondere dann eine Rolle, wenn die Umsetzungen an symmetrischen Verbindungen und in der Gasphase bei hoher Temperatur erfolgen¹:



Beide Grenzfälle können sich überlagern. Es gelten hierfür die gleichen Überlegungen, die wir früher bei der Besprechung des reaktiven Verhaltens von Verbindungen mit Doppelbindungen näher erläutert haben (vgl. Kap. II, S. 108 ff.).

In bezug auf die Reaktionsfähigkeit von Acetylenen gegen Alkalimetalle begegnen wir ähnlichen Erscheinungen, wie wir sie bei der Besprechung der Äthylendoppelbindung kennengelernt haben. Die Stammsubstanz dieser Reihe, das Acetylen, addiert kein Metall, sondern gibt unter Substitution ein Metallsalz, ein Carbid, $H-C\equiv CMe$ bzw. $MeC\equiv CMe$. Der Wasserstoff des Acetylens ist „beweglich“ geworden durch die Nachbarschaft der $C\equiv C$ -Dreifachbindung. Es muß offenbar durch das besondere π -Elektronensystem der Dreifachbindung ein Proton relativ leicht aus dem Molekülverband entlassen werden. Ferner wirkt die Nähe des 2. C-Atoms mit einer positiven Kernladung induktiv protonlockernd. Ganz anders reagieren aber aromatisch substituierte Acetylene mit Metallen. Ein „Ersatz“ durch Metall kommt naturgemäß nicht in Betracht. Dafür tritt im Diphenylacetylen, dem Tolan, wie beim Tetraphenyläthylen die Fähigkeit zur additiven Metallaufnahme hervor. Diese Metalladdition wird aus einer Grenzanordnung mit entkoppelten Spins erfolgen. An die Metallaufnahme schließen sich Folgereaktionen, die den Reaktionsablauf unübersichtlich und verwickelt gestalten². Im allgemeinen steht die $C\equiv C$ -Dreifachbindung der Doppelbindung an Reaktionsfreudigkeit nicht nach. Die Erscheinungen ähneln sich so weitgehend, daß auf eine eingehendere Darstellung verzichtet werden kann.

b) Polymerisation.

Sehr bekannt ist die bei höherer Temperatur (etwa 500°) erfolgende Polymerisation dreier Acetylenmoleküle zum Benzol,



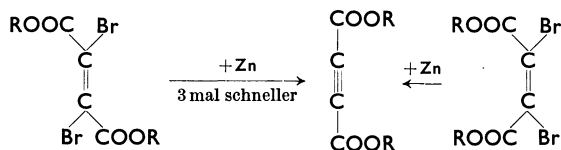
¹ Vgl. Kap. I, S. 65.

² SCHLENK, W. u. E. BERGMANN: A. **463**, 71 (1928).

die im Jahre 1866 von BERTHELOT entdeckt wurde. Wichtiger ist die Polymerisation des Acetylen unter dem Einfluß von Kupferschwamm geworden, die zu einer korkähnlichen Substanz, dem Cupren und dem Cuprenteer, führt. Auch hier dürfte die Bildung aromatischer Produkte bei der Polymerisation im Vordergrund stehen. Die kettenförmige Polymerisation von Acetylen liefert unter der katalytischen Wirkung von Kupfersalzen das Vinylacetylen $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$, das ein wichtiges Zwischenprodukt für die Herstellung von Butadien sowie von Chloropren ist. Solche Verbindungen lassen sich dann weiter polymerisieren unter Bildung von Buna-Kautschuk usw. Hierin liegt eine große Bedeutung der Acetylenchemie für die Technik. Für die theoretische Deutung des Polymerisationsverlaufs sei auf das bei der Doppelbindung Gesagte hingewiesen. Da die primären Polymerisate zunächst infolge der Anwesenheit von Doppelbindungen noch ungesättigten Charakter tragen, müssen sehr reaktionsfähige Gebilde entstehen, deren Absättigung in verschiedenster Weise möglich ist. Fernerhin können, wie REPPE¹ gezeigt hat, auch zahlreiche andere Verbindungen wie Alkohole, Mercaptane, Amine, Phenole, Carbazol an Acetylen angelagert werden, wobei die für weitere Reaktionen gerade in technischer Hinsicht sehr bedeutungsvollen Vinylverbindungen entstehen.

e) Sterischer Verlauf der Additionen.

Aus den VAN'T HOFFSchen Modellen der Dreifachbindung folgt ebenso wie bei der Doppelbindung, daß die Additionsreaktionen an $-\text{C}\equiv\text{C}-$ unter cis-Anlagerung der Addenden sich vollziehen müssen. Nach den Untersuchungen von A. MICHAEL² entsteht aber bei Halogenadditionen an $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$ -Derivaten ($\text{R}=\text{COOH}$, COOC_2H_5 , C_6H_5) stets ein Gemisch der cis-trans-isomeren Äthylenverbindungen, in denen die Transform überwiegt. Umgekehrt erfolgt z. B. die Abspaltung von Halogen aus der fumaroiden Form wesentlich schneller als aus der maleinoiden:



Die Tetraedermodelle VAN'T HOFFS sind also auch hier nicht zur Deutung des Reaktionsablaufs an der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung brauchbar. Hingegen macht die elektronentheoretische Deutung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung einen solchen Reaktionsablauf verständlich. Es gilt hierfür das schon auf S. 119 für den sterischen Ablauf der Additionen an

¹ REPPE: C. 1932 II, 923, EP. 369297; 1936 I, 642, 2209, 3908, DRP. 617543, 618120, 625660; 1937 I, 431, DRP. 636213; 1939 I, 3958, Belg.P. 429527; DRP. 584840, 642939, 651734, 588352; F.P. 841500, 839875, 846475.

² MICHAEL, A.: J. pr. (2) 46, 210 (1892); 52, 360 (1895). — Über den sterischen Verlauf der HBr-Addition an Acetylen-carbonsäure: J. org. Chemistry 4, 128 (1939).

Doppelbindungen Gesagte. Alle an sterisch wichtigen Zentren, dem asymmetrischen C-Atom, der C=C-Doppel- und Dreifachbindung, sich vollziehenden Reaktionen sind mit der Möglichkeit eines Konfigurationswechsels verbunden.

Wie bei der C=C-Doppelbindung ist es bei der C≡C-Dreifachbindung die besondere Ladungsverteilung der π -Elektronen, die den molekularen Aufbau und die Reaktionsfähigkeit der Acetylderivate beherrscht. Der infolge der Anwesenheit von zwei π -Elektronenpaaren in der C≡C-Dreifachbindung vorhandene beträchtliche Energieinhalt (die „Spannung“ des C≡C-Systems!) kommt neben der erhöhten Reaktionsfreudigkeit dieser Verbindungen in der sich bis zur Explosivität steigenden Unbeständigkeit von $\text{—C}\equiv\text{C—C}\equiv\text{C—}$ -Systemen sowie dem explosiven Charakter z. B. des Silberacetylids $\text{AgC}\equiv\text{CAG}$ zum Ausdruck. Insgesamt stellen daher die Acetylderivate ebenso wie die Äthylene infolge ihrer Reaktionsfähigkeit sowohl in wissenschaftlicher wie technischer Hinsicht sehr wichtige Verbindungen dar.

B. Die Kohlenstoff-Stickstoff-Dreifachbindung.

Die $\text{—C}\equiv\text{N}$ -Dreifachbindung liegt in einer Reihe von Stoffen des Typus $\text{X—C}\equiv\text{N}$ vor, in denen $\text{X}=\text{H}$, Alkyl, Aryl, Acyl, Aroyl, HO-, HS-, RS-, Halogen und NH_2 sein kann.

Als einfachste Verbindung mit einer C≡N-Dreifachbindung ist die Blausäure $\text{H—C}\equiv\text{N}$ anzusehen. Ihr elektronischer Aufbau zeigt,

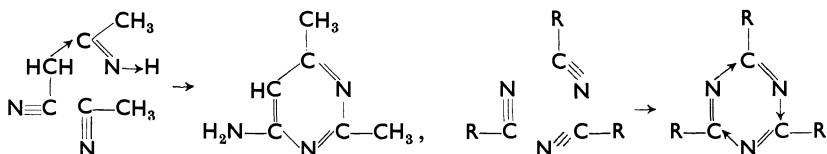


daß die Reaktionen entweder auf einer Aufrichtung der Dreifachbindung, also auf einer durch polare Grenzanordnungen des Moleküls wie beim Acetylen eingeleiteten Addition oder auf einer vorhergehenden Ionisation in Proton und Cyanidion beruhen können. Die Reaktionen der Nitrile $\text{R—C}\equiv\text{N}$ sowie der anderen Verbindungen lassen sich im wesentlichen mit der leichten Aufrichtbarkeit der Dreifachbindung erklären. Da die auf einer Addition beruhenden Reaktionen zum Teil schon im vorangehenden ausführlich besprochen worden sind und die $\text{—C}\equiv\text{N}$ -Dreifachbindung gegenüber den Reaktionen der Acetylene und Äthylene nichts grundsätzlich Neues bietet, kann auf eine eingehende Darlegung verzichtet werden. Wegen der verschiedenen Elektronenaffinitäten von C und N ist hier ebenso wie bei der C=O-Gruppe die Richtung der Polarisierung von Anfang an festgelegt. Die Entfernung der dreifach gebundenen Atome beträgt in der Blausäure und den Nitrilen $1,16 \pm 0,02 \text{ \AA}^1$.

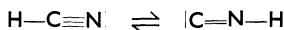
Die Neigung zur Aufrichtung der Dreifachbindung äußert sich auch gegenüber gleichen Molekülen; so tritt z. B. unter der Wirkung von Natriumäthylat in alkoholischer Lösung aus Acetonitril die Bildung

¹ HERZBERG, G., u. I. W. T. SPINKS: Proc. Roy. Soc. [London] (A) **147**, 434 (1934). — PAULING, L., H. D. SPRINGALL u. K. I. PALMER: Am. Soc. **61**, 927 (1939). Im $\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{N}$ ist die Entfernung der beiden einfach gebundenen C-Atome infolge der Mesomerie verkürzt und beträgt $1,49 \pm 0,03 \text{ \AA}$.

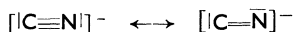
eines ringförmigen Produktes, eines Aminopyrimidins, ein¹. Diese Reaktion beginnt mit einer Protonablösung aus einem CH_3 (alkalische „Katalyse“). Aromatische Nitrile, wie Benzonitril, die keinen Wasserstoff in α -Stellung zur Cyangruppe tragen, ferner HO-CN , HSCN , HalCN polymerisieren sich dagegen zu symmetrischen Triazinderivaten:



Fernerhin ist für eine Reihe von Verbindungen des Typus $\text{X}-\text{C}\equiv\text{N}$ die Fähigkeit zur Tautomerie charakteristisch, eine Eigenschaft, die wir im Zusammenhang später eingehend kennenlernen werden (Kap. V). Hier seien nur einige wichtige Tatsachen hervorgehoben. Die *Blausäure* bietet folgende Tautomeriemöglichkeit:

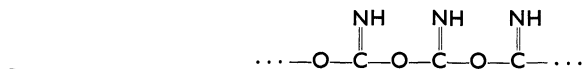


Aus ihren Eigenschaften² kann man schließen, daß sie ganz überwiegend in der Form $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}|$ vorhanden ist. Es besteht jedoch die Möglichkeit, daß ihre besonders große Giftwirkung mit dem Vorhandensein einer geringen Menge des Tautomeren $|\text{C}=\text{N}-\text{H} \leftrightarrow |\text{C}\equiv\text{N}-\text{H}$ in Zusammenhang zu bringen ist³. Auch bei den Salzen der Blausäure ist eine Tautomeriemöglichkeit in Erwägung gezogen worden. Ihre Alkalisalze sind aber aus Ionen aufgebaut $\text{K}^+ + [|\text{C}\equiv\text{N}|]^-$. Deshalb liegt hier keine Tautomerie, sondern eine Mesomerie im Anion vor,



so daß die Frage, ob das Alkalimetall an ein C- oder N-Atom gebunden ist, ein Scheinproblem darstellt⁴. Nur im festen Zustand, in den Kristallen, liegen Ionengitter vor. Hier ist es möglich und z. B. durch röntgenographische Untersuchung grundsätzlich feststellbar, ob etwa das Metallion dem Stickstoff näher steht als dem C-Atom oder umgekehrt. Für nichtionisierte Schwermetallderivate gilt das gleiche.

Die sehr unbeständige *Cyansäure* $\text{H}-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}|$ zeigt neben der üblichen Polymerisation zu einem Triazinderivat, der Cyanursäure, noch eine andersartige, die zum Cyamelid führt. Nach seinen Eigenschaften ist das Cyamelid als ein offenkettiges, lineares Hochpolymeres aufzufassen. Man kann der Verbindung in Analogie zu den Polyoxymethylenen folgende Formel zuerteilen:



¹ MEYER, E. v.: J. pr. **39**, 156 (1889).

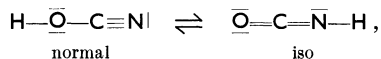
² Vgl. hierzu SIDGWICK: Organic Chemistry of Nitrogen. Oxford 1937, S. 304ff.

³ Vgl. hierzu das Kap. III, über zweiwertigen Kohlenstoff, S. 253. — Nach D. WILLIAMS sind $\sim 2\%$ der Isonitrilform in der gewöhnlichen Blausäure enthalten. J. chem. Physics **4**, 84 (1936).

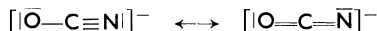
⁴ Über die Konstitution von KCN siehe G. SPACU u. E. POPPER: Ph. Ch (A) **180**, 154 (1937).

wobei die Art der Absättigung von endständigen Bindungen noch nicht bekannt ist.

In der freien Cyansäure ist eine Tautomerie möglich:

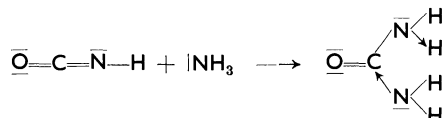


wobei das Gleichgewicht überwiegend auf Seiten der Isoform liegt. Die Salze der Cyansäure (z. B. KOCN) zeigen dagegen Mesomerie im Anion:

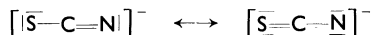


Interessant ist, daß bisher nur Ester der Isoform aufgefunden worden sind, während sich die normalen Ester sofort bei ihrer Entstehung zu den entsprechenden Triazinderivaten polymerisieren.

Historisch von besonderer Bedeutung ist die Reaktion der Cyansäure mit Ammoniak, die nach der 1828 von WÖHLER ausgeführten Untersuchung zum Harnstoff führt:



Die Harnstoffbildung ist eine typische Einlagerungsreaktion der CO-Gruppe (vgl. Kap. II, S. 137). Im Gegensatz zur Cyansäure dürfte die Struktur der *Thiocyansäure* wahrscheinlich $\text{H}-\overset{\ominus}{\text{S}}-\text{C}\equiv\text{N}|$ sein. Abgesehen von der möglichen Tautomerie zur Isosäure $\overset{\ominus}{\text{S}}=\text{C}=\overset{\ominus}{\text{N}}-\text{H}$ ¹, ist in den Anionen der Salze wieder eine Mesomerie



anzunehmen. Wichtig ist das natürliche Vorkommen von Isothiocyansäure-estern in den Senfölen².

Für die Verbindungen $\text{Hal}-\text{C}\equiv\text{N}|$ tritt als besondere Reaktion noch eine Wirkung als Oxydationsmittel hinzu, wobei aus dem $\text{Hal}-\text{C}\equiv\text{N}|$ das entsprechende Reduktionsprodukt, die Blausäure, gebildet wird. Die Verbindungen erscheinen daher in manchen Reaktionen so, daß sie als Derivate der Cyansäure, in anderen aber als Derivate der Blausäure wirken können (Cyanchlorid bzw. „Chlorcyanid“). Schließlich sei noch als ein technisch sehr wichtiges Produkt das Amid der Cyansäure $\text{H}_2\overset{\ominus}{\text{N}}-\text{C}\equiv\text{N}|$, das *Cyanamid*, erwähnt. Es erleidet einen hydrolytischen Zerfall in CO_2 und NH_3 , der für die Verwendung des Ca-Salzes als Düngemittel wesentlich ist (Kalkstickstoff).

Abschließend kann man über den Bindungszustand und das reaktive Verhalten von Stoffen mit einer $\text{C}\equiv\text{N}$ -Dreifachbindung folgendes sagen:

¹ Auch eine Zwitterionenformel $\text{H}-\overset{+}{\text{N}}=\overset{-}{\text{C}}-\overset{\ominus}{\text{S}}|$ ist als Grenzanordnung möglich.

² SCHNEIDER, W.: Lauch- und Senföle, Senfölglycoside. Handbuch der Pflanzenanalyse von G. KLEIN. Berlin: Verlag Julius Springer 1932.

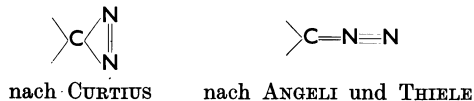
In ihrer additiven Reaktionsweise bieten sie gegenüber den schon besprochenen Verbindungen der Acetylen- und Äthylenreihe nichts grundsätzlich Neues. Allen diesen Verbindungen wohnt aber die Tendenz zur Stabilisierung in Form von symmetrischen Triazinderivaten inne. Weiterhin tritt bei den H-haltigen Verbindungen als Besonderheit die Möglichkeit der Tautomerie auf, die in den Salzen zur Mesomerie wird. Diese Tatsachen, verbunden mit der oft beträchtlichen Unbeständigkeit der Stoffe, haben die Bearbeitung der Verbindungen sowie ihre Formulierung sehr erschwert und bringen in das reaktive Verhalten eine besondere Note herein.

C. Die Stickstoff-Stickstoff-Dreifachbindung.

1. Aliphatische Diazoverbindungen.

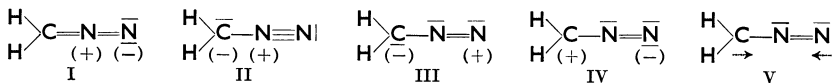
a) Konstitution.

Aliphatische Diazoverbindungen enthalten die charakteristische Atomgruppe >CN_2 , für deren Struktur von TH. CURTIUS¹, dem Entdecker dieser Stoffklasse, eine Ringformel vorgeschlagen wurde, die späterhin von A. ANGELI² und J. THIELE³ durch eine kettenförmige Anordnung der Stickstoffatome ersetzt wurde.



Beide Formulierungen gestatten es, die Reaktionen der aliphatischen Diazoverbindungen zu erklären. Obwohl später die Gründe, die CURTIUS zur Aufstellung seiner Ringformel veranlaßten, sich als unrichtig erwiesen⁴, gab man sie nicht zugunsten der kettenförmigen auf. Dabei dachte man z. B. an die 3-Ringformeln des Äthylenimins oder des Cyclopropanes, Stoffe, die trotz ihrer ringförmigen Atomanordnung durch ein beträchtliches Reaktionsvermögen ausgezeichnet sind.

Überträgt man die ANGELI-THIELESche Formel in die Ausdrucksweise der Elektronentheorie, so ergeben sich unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die „5. Valenz“ des Stickstoffatoms stets eine Ionenbeziehung ist, folgende Grenzformeln⁵:



¹ CURTIUS, TH.: B. **16**, 2230 (1883).

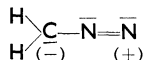
² ANGELI, A.: Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. **16**, 790 (1907).

³ THIELE, J.: B. **44**, 2522 (1911).

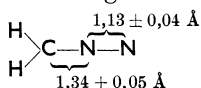
⁴ Vgl. z. B. MÜLLER, ERNST: B. **47**, 3005 (1914).

⁵ Die Begründung für die hier erstmalig verwendete Formel III siehe später. — Vgl. ferner H. HILMAN, S. H. COLEMAN, C. E. ADAMS u. P. E. PRATT: J. org. Chemistry **3**, 99 (1938). — MURTY: Current Sci. **5**, 424 (1937). — SMITH, L. I.: Chem. Rev. **23**, 193 (1938).

Auch die CURTIUS-Formel läßt sich so auffassen, daß eine C—N₂-„Valenz“ eine Ionenbeziehung ist. Das ergibt die bereits oben wieder-gegebene Formel:



Da bei vielen Reaktionen der aliphatischen Diazoverbindungen ein Verlust von elementarem Stickstoff eintritt und das übrige reaktive Verhalten sowohl mit der Ring- wie der Kettenformel deutbar erscheint, ist eine Entscheidung zugunsten der CURTIUS- oder ANGELI-THIELESchen Formulierung aus chemischen Tatsachen bis heute nicht ableitbar. Aber das physikalische Verhalten dieser Verbindungen gibt uns insbesondere durch neuere Elektronenbeugungsaufnahmen einen sicheren Hinweis, daß die kettenförmige Atomanordnung den besten Formelausdruck darstellt: Die Atomabstände betragen im Diazomethan¹:

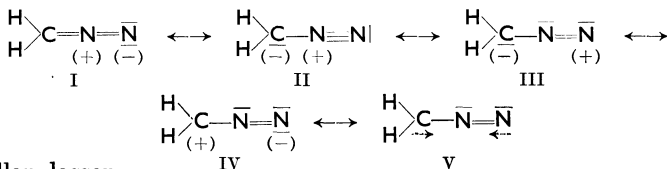


Infolge der Anwesenheit einer semipolaren Bindung bzw. der Ausbildung von Zwitterionen nach I, II, III und IV sollten die Diazoverbindungen ein beträchtliches Dipolmoment besitzen. Das Dipolmoment der CN₂-Gruppe ist aber nur 1,4 D.² In Wirklichkeit gilt daher keine der vier Formeln I, II, III und IV als einziger zutreffender Formelausdruck der aliphatischen Diazoverbindungen. Vielmehr stellen diese Formeln, die sich voneinander nur durch die Art der Elektronenverteilung unterscheiden, gedachte Grenzzustände dar. Der wirkliche Zustand der Diazoverbindungen liegt zwischen diesen gedachten Grenzanordnungen, mit anderen Worten, in den aliphatischen Diazoverbindungen haben wir — bedingt durch die Gegenwart und den Bindungszustand zweier Stickstoffatome — einen ausgeprägten Fall von Mesomerie vor uns.

Es gelten die offenkettigen Formeln I ↔ II ↔ III usw. unter Berücksichtigung des Mesomerieprinzips, das alle sich widerstreitenden Ansichten auf Grund des chemischen und physikalischen Verhaltens hier sinnvoll vereint³.

b) Das reaktive Verhalten.

Die wichtigste aliphatische Diazoverbindung, zugleich der einfachste Vertreter dieser Stoffklasse ist das Diazomethan⁴, CH₂N₂, dessen Reaktionen sich mittels der elektromeren Grenzanordnungen



darstellen lassen.

¹ BOERSCH, H.: Mh. Chem. **65**, 31 (1935).

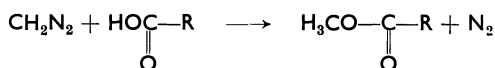
² SIDGWICK, N. V., W. THOMAS u. L. E. SUTTON: Soc. **1933**, 406.

³ Vgl. dazu EISTERT, B.: Buch, S. 146.

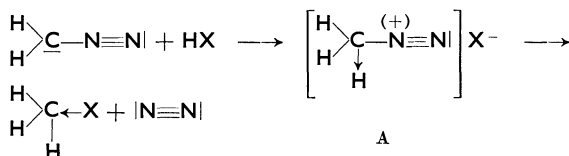
⁴ Darstellung nach H. v. PECHMANN: B. **27**, 1888 (1894) u. **28**, 855 (1895). — Darstellung nach ARNDT u. AMENDE: Ang. Ch. **43**, 444 (1930) — Org. Syntheses **15**, 3 (1935).

Während die Grenzanordnung I wesentlich zur Stabilisierung der Verbindung beitragen wird, stellt II eine sehr reaktionsfähige Anordnung dar, die durch Einlagerung von Atomen oder Atomgruppen mit einem Elektronensextett an ein einsames Elektronenpaar am C-Atom wie auch durch Abspaltung des schon gleichsam vorgebildeten N_2 -Moleküls ($|N \equiv N|$) zahlreiche Umsetzungen mit den verschiedensten Stoffen eingehen kann¹. Auf die Bedeutung der Formeln III, IV und V kommen wir später zurück.

a) Die Methylierungsreaktion. Am bekanntesten sind die Methylierungsreaktionen des CH_2N_2 mit Verbindungen, die ein bewegliches, acidifiziertes H-Atom enthalten, z. B.



Der Reaktionsweg ist zu formulieren² nach:



Aus dem intermediär entstehenden „Diazonium“-kation A wird sehr leicht infolge der vorgebildeten Elektronen-Anordnung N_2 entlassen, das Anion X^- setzt sich mit einem einsamen Elektronenpaar in die verbleibende Oktettlücke des Kohlenstoffs, die Methylierung ist beendet. So lassen sich Phenole, Enole, Carbonsäuren, gewisse Amine und NH-Verbindungen, ja sogar Alkohole in Form von Alkoxoverbindungen in die Methylverbindungen überführen (vgl. Kap. I, S. 79). In analoger Weise reagiert Diazomethan mit Halogenen, vor allem Jod, unter Bildung von $CH_2J_2 + N_2$. Die durch das Hineinspielen der elektromeren Formel II verursachte Instabilität des Diazomethans äußert sich ferner im Selbsterfall und in dem thermischen Verhalten. So zerfällt CH_2N_2 allmählich beim Stehen seiner ätherischen Lösung unter N_2 -Abgabe in einen Polymethylen $(CH_2)_x$ genannten Stoff unbekannter Struktur. Beim Erhitzen von verdünntem CH_2N_2 auf höhere Temperaturen soll vorübergehend das freie Methylen CH_2 auftreten mit einer Halbwertszeit von wenigen $1/1000$ Sekunden³. Verbindungen wie der Diazoessigester CHN_2COOR geben beim thermischen Zerfall in indifferenten Medien nach Zusatz von Kupferpulver unter Stickstoffentwicklung den betreffenden ungesättigten Ester, hier Fumarsäureester⁴.

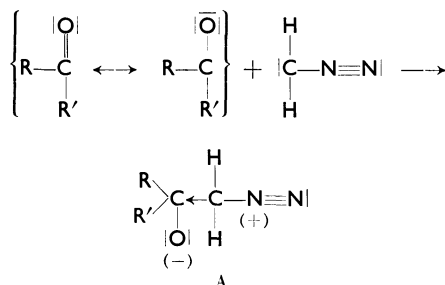
¹ Vgl. hierzu ARNDT u. B. EISTERT: B. **68**, 193 (1935). — EISTERT, B.: B. **68**, 208 (1935).

² ARNDT, F., u. K. MARTIUS: A. **499**, 239 (1932). — Über die Reaktion des Diazomethans mit Acetessigester siehe F. ARNDT u. Mitarb.: B. **71**, 1640 (1938).

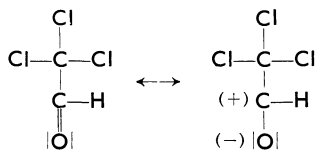
³ RICE, F. O., u. A. L. GLASEBROOK: Am. Soc. **56**, 2381 (1934). Vgl. Kap. IV, S. 274.

⁴ Eine Beschreibung des reaktiven Verhaltens aliphatischer Diazoverbindungen siehe SIDGWICK: Organic Chemistry of Nitrogen, S. 347ff. Oxford: Clarendon Press 1937. — Ferner CH. GRUNDMANN: A. **536**, 29 (1938).

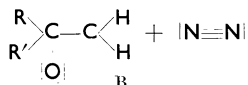
β) Die Reaktionen des CH_2N_2 mit der $\text{C}=\text{O}$ -Doppelbindung (Aldehyde, Ketone und Säurechloride). Mit Carbonylverbindungen reagiert das Diazomethan in der oben formulierten elektromeren Grenzanordnung II unter Bildung einer Verbindung A:



Die Anlagerungsverbindung A ist ein „Diazonium“-betain. Bildung, Stabilität und Zerfall von A hängt in charakteristischer Weise von den Substituenten R und R' ab. Ist $\text{R}'=\text{H}$ und $\text{R}=\text{CCl}_3$, liegt also das Chloral vor, so beginnt die Reaktion des Diazomethans mit dem *Aldehyd* außerordentlich leicht. Infolge der schon früher erörterten Eigenart des Chlorals besitzt es eine große Neigung, die elektromere, zur CH_2N_2 -Addition geeignete Grenzanordnung auszubilden¹.

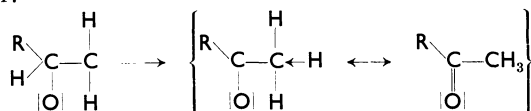


Andere Carbonylverbindungen, besonders *Ketone*, reagieren zwar langsamer, lassen sich aber grundsätzlich mit Diazomethan umsetzen. Der „Diazonium“-betain-Zustand ist in jedem Falle nicht stabil, da in A die Diazogruppe an einem mit 4 Liganden besetzten C-Atom haftet. Dadurch sind ihre Stickstoffatome auf eine dem freien N_2 -Molekül ($|\text{N}\equiv\text{N}|$) zukommende Elektronenanzahl festgelegt und werden leicht als N_2 abgespalten. Bei dieser N_2 -Abspaltung entsteht ein Molekülrest B:



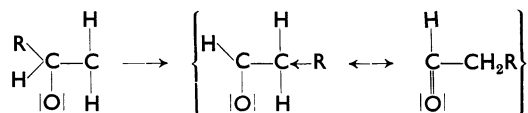
dessen Oktettlücke auf irgendeine Weise zur Stabilisierung aufgefüllt werden muß. Dies kann auf drei verschiedenen Wegen geschehen:

1. ist $\text{R}'=\text{H}$, so kann das H als *Anion* wandern, es entsteht ein Methylketon:

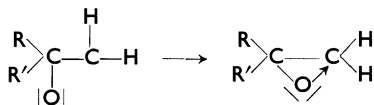


¹ Vgl. ARNDT u. EISTERT: B. 68, 197 (1935).

2. R wandert als Anion unter Bildung eines homologen Aldehyds:



3. das einsame Elektronenpaar des O-Atoms greift in die Oktettlücke ein, es wird unter Ringschluß ein Äthylenoxyd gebildet:

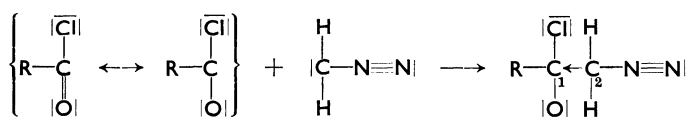


Welcher Reaktionsweg eingeschlagen wird, hängt im wesentlichen von der Natur der Gruppen R, R' und zum Teil von besonderen Reaktionsbedingungen ab.

Ist R' = H und R wie im Chloral infolge Elektronenabzuges durch die Schlüsselatome positiviert, so wirkt dies der Ablösung von R als Anion entgegen. Gleichzeitig ist infolge des alternierend induktiven Effektes das benachbarte Carbonyl C-Elektronenoktett stabilisiert; eine Ablösung von H als Anion ist daher sehr erschwert. Aus diesen theoretischen Überlegungen folgt, daß in solchen Fällen, z. B. bei der Reaktion des Chlorals oder des o-Nitrobenzaldehyds mit Diazomethan, die Oxydbildung zur Hauptreaktion werden muß. Besitzt R ein stabiles Oktett (Methyl, Phenyl usw.), so finden die Anionenwanderungen nach 1 oder 2 statt. Sie werden durch Anwesenheit von OH-Anionen begünstigt¹.

Liegt ein unsymmetrisches Keton vor, so sollte man aus theoretischen Gründen die Wanderung desjenigen R erwarten, welches das stabilste Oktett besitzt².

In entsprechender Weise lassen sich die Reaktionen des Diazomethans mit Säurechloriden darstellen:

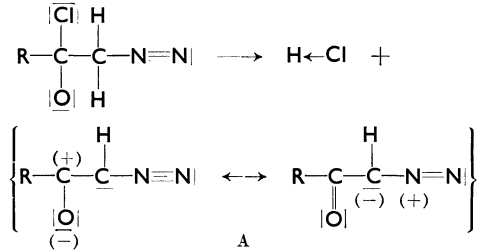


Die Stabilisierung des instabilen „Diazonium“-betains erfolgt hier wegen der Anwesenheit zweier elektronenaffiner Atome am C₁ in anderer Weise. Durch den A-Effekt wird das Oktett des C₂ verfestigt, die Ablösung von [N≡N] erschwert, die von H⁺, also eines Protons,

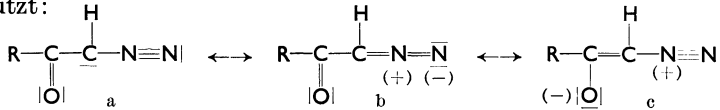
¹ Entsteht nach 2 ein homologer Aldehyd, so tritt nun Weiterreaktion mit CH₂N₂ ein. Hier treten die alternierend induktiven Effekte deutlich in Erscheinung. So liefert o-Nitrobenzaldehyd mit Diazomethan überwiegend das Oxyd, während der um ein CH₂ reichere o-Nitrophenylacetaldehyd ausschließlich unter H-Anionotropie (vgl. später Kap. V) das Methylketon, also o-Nitrophenylaceton liefert.

² Acetessigester wird nicht nur als Enol methyliert, sondern nebenher entsteht aus der Ketoform das entsprechende Äthylenoxyd [ARNDT: B. 72, 204 (1939)]. Ringketone erleiden bei diesen Reaktionen eine Ringerweiterung. Vgl. E. MOSETTIG u. A. BURGER: Am. Soc. 52, 3456 (1930). — ARNDT, EISTERT u. ENDER: B. 62, 48 (1929).

vom C₂ aber erleichtert. So kommt es hier unter HCl-Austritt zur Bildung eines Diazoketons.

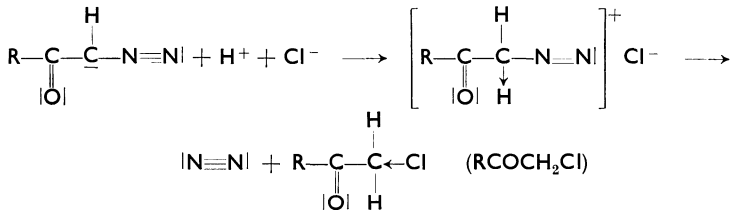


In A ist das die Diazogruppe tragende C-Atom nur noch mit 3 Liganden verbunden. Außerdem besitzt es ein einsames Elektronenpaar, so daß die folgende Mesomerie möglich ist, die den Stoff vor weiterem Zerfall schützt:

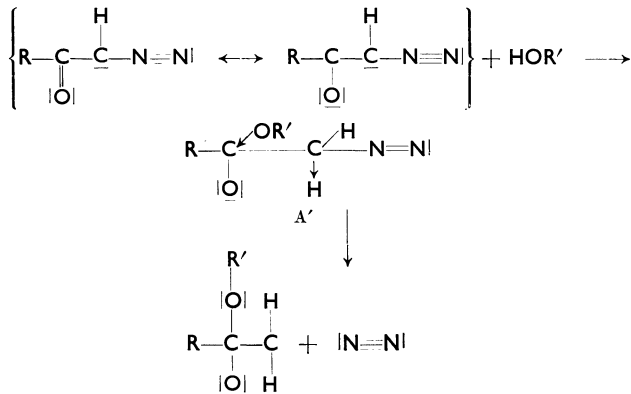


Formel b trägt wieder vorwiegend zur Stabilisierung bei.

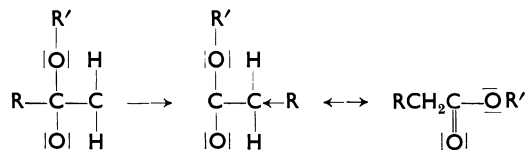
Durch *Einwirkung von Säuren auf Diazoketone* wird über die Aufnahme eines Protons an das einsame Elektronenpaar des Kohlenstoffatoms ein „Diazonium“-salz gebildet, das unter N₂-Abgabe in ein substituiertes Keton zerfällt, z. B. entsteht mit HCl ein Chlorketon,



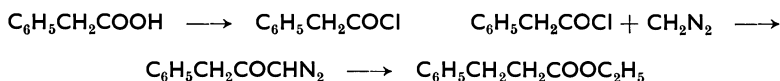
mit verd. H₂SO₄ ein Ketol und mit Eisessig dessen Ester. In schwach *alkalischem Medium* beginnt der Angriff des Reaktionspartners an der Carbonylgruppe:



Das Produkt A' spaltet in der Wärme oder unter der Einwirkung von fein verteilten Metallen N₂ ab und stabilisiert sich wie bei den Aldehyden durch Anionenwanderung:

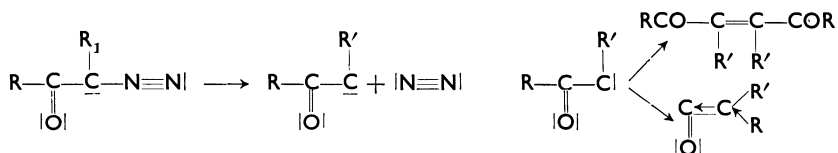


So entsteht z. B. aus Phenylelessigsäure über das Säurechlorid mit Diazomethan der Hydrozimtsäureester:



nach ARNDT und EISTERT¹ eine allgemein anwendbare Methode zur Überführung von Carbonsäuren in ihre höheren Homologen. Auch die Amide und die freien Homosäuren selbst lassen sich auf ähnliche Weise herstellen.

Die *thermische N₂-Abspaltung* führt zu einem Molekülrest, der sich entweder wie im Fall des Diazoessigesters dimerisiert oder wie beim Azibenzil in das isomere Keten (Diphenylketendarstellung!) umlagert².



Andere Verbindungen, die Carbonylgruppen enthalten, wie Säureester und Säureamide, reagieren infolge Behinderung des Carbonyls durch „innere“ Mesomerie nicht mit Diazomethan³. Auch Sulfonylverbindungen treten nicht in Reaktion, weil die SO₂-Gruppe keine aufrichtbaren Doppelbindungen enthält. Dagegen lassen sich Aminosäuren mit Diazomethan zu Betainen methylieren⁴.

γ) **Reaktionen an C=C-Doppelbindungen (Additionen).** Für die vielfach recht leicht erfolgenden Additionsreaktionen des Diazomethans an C=C-Doppelbindungen gibt es mehrere Reaktionswege, von denen einer über polare Grenzordnungen führt. Es bildet sich ein fünf-

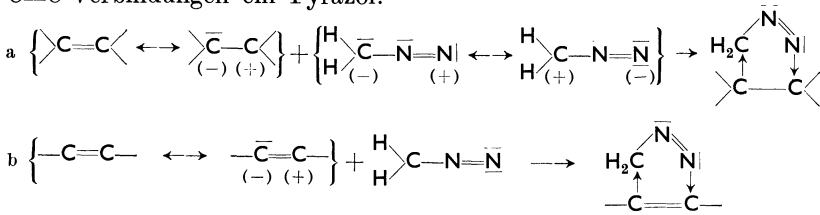
¹ ARNDT u. EISTERT: B. **68**, 200 (1935) u. **68**, 212 (1935).

² Weitere Einzelheiten siehe in den unter I. zitierten Originalabhandlungen. In Analogie zu der Ketenbildung steht der CURTIUSsche Abbau von Aziden zu Isocyanaten bzw. Urethanen sowie die Benzilsäureumlagerung; vgl. später Kap. V, S. 339.

³ Über die Umsetzung von Diazoäthan und Benzaldehyd, die zum Propiophenon führt, vgl. D. V. ADAMSON u. I. KENNER: Soc. **1939**, 181.

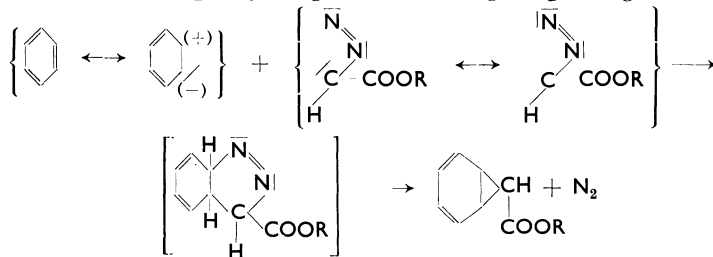
⁴ BILTZ, H., u. H. PAETZOLD: B. **55**, 1066 (1922). — KUHN, R., u. W. BRY-DOWNA: B. **70**, 1333 (1937).

gliedriger Heterocyclus, mit $-C=C-$ ein Pyrazolinderivat bzw. mit $C\equiv C$ -Verbindungen ein Pyrazol.



Dieser Reaktionsablauf sollte durch Stoffe, die auf die $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung polarisierend wirken, gefördert werden. Näheres ist hierüber nicht bekanntgeworden. Grundsätzlich besteht als weitere Reaktionsmöglichkeit wie immer der „atomare“ Reaktionsweg. Dies würde bedeuten, daß das Diazomethan aus der mesomeren Grenz-anordnung V reagiert. Dementsprechend ist als reagierende Äthylen-formel eine Anordnung mit nur lose gekoppelten π -Elektronen anzunehmen (vgl. hierzu die Ausführungen Kap. II, S. 108).

Die Additionen verlaufen mitunter so leicht, daß sogar „Doppelbindungen“ aromatischer Systeme mit aliphatischen Diazoverbindungen, vor allem mit CHN_2COOR reagieren. Bekannt ist die Reaktion des Benzols mit Diazoessigester, die unter den energischen Bedingungen über das zwischendurch entstehende Pyrazolin zu einem Cyclopropan-derivat, dem Pseudophenyllessigester, unter N_2 -Abspaltung führt¹.



Daß sich bei diesen Anlagerungsreaktionen nicht aus der Formel II heraus ein „Diazonium-carbeniat-betain“ bildet, sondern Formel III bzw. IV reagiert, dürfte seinen inneren Grund in der durch 5-Ringbildung wesentlich erhöhten Stabilität des entstehenden Pyrazolderivates haben².

¹ Der entstehende „Pseudophenyllessigester“ erleidet leicht Ringerweiterung zum Cycloheptatriencarbonsäureester.

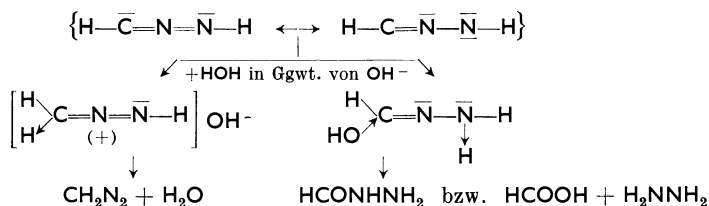


² Bei anderen Diazoparaffinen, z. B. dem Diphenyldiazomethan, kommt es infolge der Anwesenheit der Phenylgruppen zur merklichen Ausbildung folgender elektromerer Grenz-anordnungen, z. B.:



Hier tritt auch intensive Farbigeit auf. Näheres siehe im Kap. Valenztautomerie S. 215.

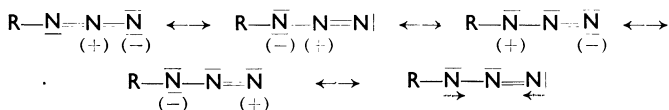
das seinerseits durch OH-Ionen ebenfalls in Diazomethan bzw. Hydrazin und Ameisensäure (Formylhydrazin) übergeführt werden kann.



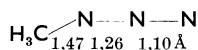
2. Azide.

a) Konstitution.

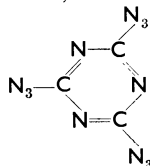
Das Problem der Konstitution der Azide RN_3 ist eng verwandt mit dem der Diazoparaffine. Für die Azide nahm CURTIUS eine Ringformel $\text{R}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \parallel \\ \diagdown \text{N} \end{array}$ an, die später von ANGELI und von THIELE durch eine kettenförmige Atomanordnung ersetzt wurde: $\text{R}-\text{N}=\text{N}=\bar{\text{N}}$. Da die „5. Valenz“ des Stickstoffs wieder eine Ionenbeziehung ist, gehen die alten Formeln von CURTIUS-ANGELI-THIELE entsprechend den Formulierungen der Diazoparaffine in die folgenden elektromeren Grenzformeln der Elektronen-Schreibweise über:



Als einen Beweis für die kettenförmige Atomanordnung der N-Atome in den Aziden ist das Ergebnis der Elektronenbeugung des Methylazids anzusehen¹. Die Lage der einzelnen Atome und der gegenseitige Abstand ist aus der folgenden Formel ersichtlich:



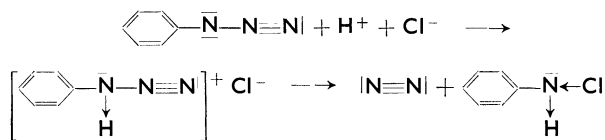
Zum gleichen Ergebnis führt die Röntgenstrukturanalyse von Kristallen des Cyanursäuretriazids²,



¹ BROCKWAY, L. O., u. L. PAULING: Proc. nat. Acad. Sci. USA. **19**, 860 (1933). Auch der Ramaneffekt des Methylazids führt zur Bestätigung der offenen, gestrichelten Formel [KOHLRAUSCH u. Mitarb.: Ph. Ch. (B) **39**, 431 (1938)].

² KNAGGS, J. E.: Proc. Roy. Soc. [London] (A) **150**, 576 (1935). — HUGHES, E. W.: J. chem. Physics **3**, 1 (1935).

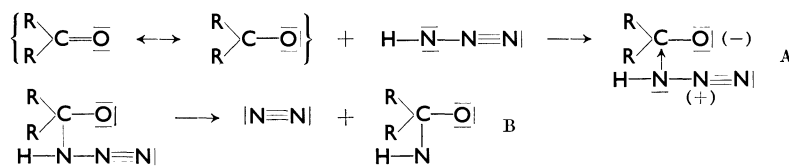
Mit Säuren, z. B. HCl, findet beim Erwärmen Reaktion statt, die im Falle des Phenylazids zu o- bzw. p-Chloranilin führt¹. Diese Reaktion läßt sich entsprechend der Umsetzung der Diazoparaffine wie folgt wiedergeben:



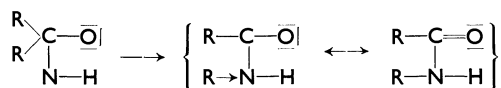
das entstehende N-Chloranilin lagert sich, wie S. 203 auseinandergesetzt, unter dem Einfluß von Säuren in ortho- bzw. para-Chloranilin um. Daneben ist auch eine direkte Einwirkung möglich. Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Reaktionswegen war bisher noch nicht möglich.

Reaktionen von N_3H mit Carbonylverbindungen.

Die Umsetzungen der freien Stickstoffwasserstoffsäure mit Carbonylverbindungen führen im Falle von Ketonen zu Amidinen, mit Säuren zu Aminen². Auch hier läßt sich ein dem Diazomethan analoges Verhalten der N_3H feststellen. In die aufgerichtete Carbonylgruppe wird das einsame N-Elektronenpaar eingelagert. Das entstehende Additionsprodukt A ist ein „Diazoniumbetain“, das unter N_2 -Abspaltung einen Molekülrumpf B hinterläßt.



Der Molekülrest B stabilisiert sich durch Ablösung von R als Anion und Auffüllung der Oktettlücke des N-Atoms³:



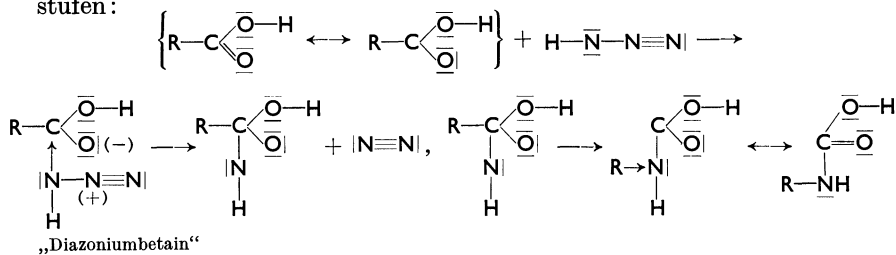
Diese Umlagerung entspricht der Bildung von homologen Aldehyden bei der Reaktion von RCHO-Verbindungen mit Diazomethan. Die Tendenz zur Rückbildung der Carbonylgruppe ist mitunter so stark, daß ringförmige Ketone eine Ringerweiterung erleiden.

¹ Die Art der aus Arylaziden entstehenden Produkte hängt sehr vom Lösungsmittel und der angewandten Säure ab. Vgl. hierzu E. BAMBERGER: A. **424**, 233 (1921); **443**, 192 (1925).

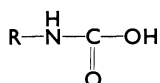
² SCHMIDT, K. F.: B. **57**, 704 (1924). — BRAUN, J. V.: A. **490**, 125 (1931).

³ In entsprechender Weise läßt sich auch die Anilinbildung aus Benzol, N_3H und H_2SO_4 conc. erklären.

Mit Carbonsäuren führt die Reaktion analog über folgende Zwischenstufen:



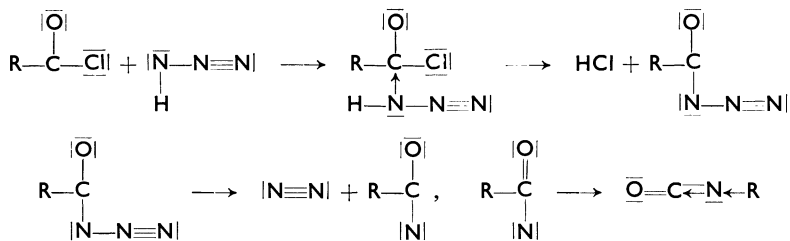
Die Verbindung



ist als Carbaminsäure unbeständig und zerfällt in $\text{CO}_2 + \text{RNH}_2$, die Endprodukte dieser Reaktion. Die für die Umwandlung der Carbonsäuren hier erstmalig gegebene Deutung erscheint sinnvoller als die hypothetische Annahme des durch Zersetzung aus N_3H entstehenden NH -Radikals, dessen eigentümliche Reaktionsweise unverständlich bleibt.

Für die Richtigkeit der hier vorgetragenen Reaktionsweise sprechen auch die präparativen Bedingungen der Reaktion, Anwendung von $\text{N}_3\text{H} + \text{H}_2\text{SO}_4$ konz., indiff. Medium.

Bei der Einwirkung von Säurechloriden auf NaN_3 erfolgt die Stabilisierung des Säureazids unter NaCl -Austritt, ganz in Analogie zu der Diazoketonbildung aus $\text{CH}_2\text{N}_2 + \text{RCOCl}^1$. Die Weiterzersetzung der Säureazide führt hier zum Isocyanat bzw. bei den Diazoketonen zum Keten² (vgl. S. 228).



Reaktionen der Azide mit $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen (Additionen).

Durch Addition der Azide, insbesondere des Phenylazids, an die $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung entstehen 1,2,3-Triazole. Dabei kann die Addition der Azide auch an die Carbeniat-Anionen des Natrium-Acetessigesters oder Malonesters ausgeführt werden³ bzw. an Verbindungen er-

¹ POWELL, G.: Am. Soc. **51**, 2436 (1929). Eine Übersicht über die CURTIUSschen Arbeiten siehe DARAPSKY: J. pr. **125**, 1 (1930).

² Vgl. ARNDT u. EISTERT: B. **68**, 202 (1935).

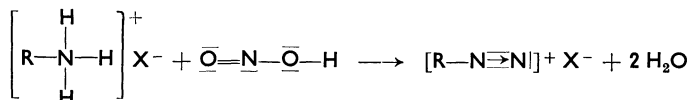
³ DIMROTH, O.: B. **35**, 1029, 4041 (1902); **36**, 909 (1903); **38**, 670 (1905).

Formel $[\text{ArN}_2]^+ \text{X}^-$, deren Entdeckung durch P. GRIESS im Jahre 1858 zu einer der fruchtbarsten Taten in der organischen Chemie gehört. Einerseits stellen die Diazoniumverbindungen das Ausgangsmaterial sowohl für das riesige Heer technisch zum Teil sehr wertvoller Azofarbstoffe, wie auch zahlreicher anderer wichtiger Verbindungen der aromatischen Chemie dar. Andererseits hat die bis heute noch nicht zum Abschluß gekommene Erörterung der Konstitution der Diazoverbindungen in langem Hin und Wider die Entwicklung unserer Kenntnisse der theoretischen Grundlagen der organischen Chemie ganz entscheidend gefördert.

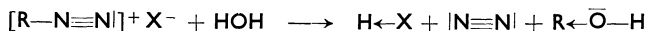
Es würde an dieser Stelle zu weit führen, die Ansichten der verschiedenen Forscher über die Konstitution der Diazoverbindungen näher zu erläutern. Hierfür sei auf Spezialwerke der Diazochemie verwiesen¹. Vielmehr soll es die Aufgabe des nachfolgenden Abschnittes sein, das z. T. sehr verwickelte Problem der aromatischen Diazoverbindungen vom Standpunkt der Elektronentheorie zu beleuchten und, soweit möglich, eine neue und widerspruchsfreie Deutung zu geben.

a) Konstitution.

Diazoniumverbindungen. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf gewisse organische Ammoniumsalze $[\text{RNH}_3]^+ \text{X}^-$ entstehen in Analogie zu der unter Stickstoff- und Wasserbildung verlaufenden Umsetzung von Ammon- und salpetrigen Salzen die *Diazoniumverbindungen*²:



Ist R ein gesättigter aliphatischer Rest, so wird entsprechend der schon vorgebildeten $|\text{N}\equiv\text{N}|$ -Elektronenanordnung molekularer Stickstoff aus dem Molekülverband entlassen und es hinterbleibt das Kation R^+ , in dessen Elektronenlücke sich beispielsweise OH^- einsetzt. Daher entstehen durch „Diazotierung“ der Salze primärer aliphatischer Amine Alkohole:



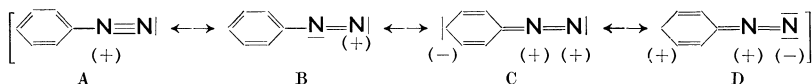
Bei optisch aktivem R besteht die Möglichkeit einer Konfigurationsänderung (vgl. hierzu Kap. I, S. 70).

Anders verläuft die Reaktion, wenn R ein aromatisches, mesomeriefähiges System darstellt. Hier kann das N-Elektronensystem in Rich-

¹ SAUNDERS, K. H.: *The Aromatic Diazo-Compounds*. London: Verlag E. Arnold & Co. 1936. — SIDGWICK: *Organic Chemistry of Nitrogen*. Oxford: Clarendon Press 1937. — MEISENHEIMER, J., u. W. THEILACKER: in FREUDENBERG: *Stereochemie*, 1932, S. 1114. Leipzig. — HANTZSCH, A., u. G. REDDELIEN: *Die Diazoverbindungen*. Berlin 1921. Besonders interessant ist der Meinungsstreit HANTZSCH-BAMBERGER in den Originalmitteilungen zu verfolgen; vgl. die betreffenden Schriftumsangaben.

² Zur Diazotierung schwach bas. Amine mit Phosphorsäure vgl. H. A. I. SCHOUTISSEN: *Chem. Week.* **34**, 506 (1937). — Ferner Diazotierung und Nitrosierung von Aminen siehe I. C. EARL u. N. G. HILLS: *Soc.* **1939**, 1089.

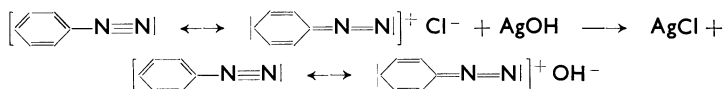
tung auf andere Grenzanordnungen ausweichen¹, die aromatischen Diazoverbindungen sind daher bis zu einem gewissen Grade infolge der Mesomeriemöglichkeit mit den π -Elektronen der aromatischen Systeme stabilisiert:



Die entstandenen Diazoniumsalze entsprechen in ihren Eigenschaften weitgehend den Ammonium- bzw. Aniliniumsalzen, eine Analogie, die durch den in beiden Verbindungen ähnlichen Charakter des am C haftenden N-Atoms bedingt ist². Andererseits zeigen die Diazoniumsalze eine sehr große Reaktionsfähigkeit, auf die im folgenden Abschnitt näher eingegangen wird.

Für Diazoniumverbindungen ist die unter dem Einfluß von Alkali sich abspielende Umwandlung von besonderer Bedeutung.

Bei vorsichtigem Arbeiten läßt sich die vorübergehende Existenz der den Diazoniumsalzen zugrunde liegenden starken Base, des *Diazoniumhydroxyds*, nachweisen. In Substanz hat man Stoffe dieser Art bisher wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit nicht isolieren können, es besteht aber kein Zweifel, daß es sich um eine echte, aus Ionen bestehende Oniumbase handeln muß³:



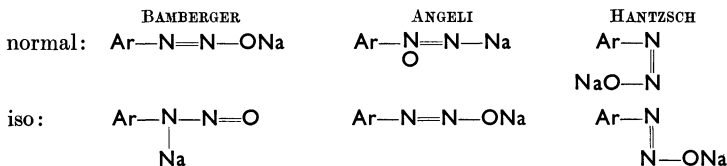
Diese Diazoniumhydroxyde erleiden spontan und insbesondere unter der Wirkung schwacher Alkalien eine weitere Umwandlung in die Alkalisalze der sogenannten *Diazohydroxyde*, in denen die Gruppe ArN_2O^- als Anion fungiert. Im Gegensatz zu den Oniumbasen, aus denen sie entstehen, sind diese Verbindungen Salze schwacher Säuren. Die zugrunde liegenden Säuren lassen sich infolge leichter Umwandbarkeit ebenfalls nicht in Substanz isolieren (vgl. später S. 240). Die Alkalisalze der Diazohydroxyde, die sogenannten *n-Diazotate*, gehen mit starkem Alkali — meist in der Hitze — in *isomere Diazotate* über, die in ihren Eigenschaften von den normalen Diazotaten stark abweichen. Die letztgenannte Isomerisierung hängt sehr von der Art der Substituenten im aromatischen Ring ab: bei p-Nitrophenyldiazoniumsalzen z. B. kann man die normalen Diazotate kaum herstellen, da sie sich sehr rasch in die iso-Diazotate umwandeln. Dagegen liefert das p-Methoxyphenyldiazoniumsalz ein sehr beständiges normales Diazotat, das sich nur schwer und in schlechter Ausbeute in das betreffende iso-Diazotat umlagern läßt.

¹ Vgl. ARNDT u. EISTERT: B. **68**, 210 (1935). — BRADLEY, W., u. R. ROBINSON: Soc. **1928**, 1310 — Am. Soc. **52**, 1558 (1930). — SIDGWICK, SUTTON u. THOMAS: Soc. **1933**, 406.

² Die Analogie betonte zuerst H. BLOMSTRAND in seinem Lehrbuch (1869). — Vgl. auch A. STRECKER u. P. RÖMER: B. **4**, 786 (1871).

³ HANTZSCH, A.: B. **31**, 340 (1898); **31**, 1612 (1898) u. **33**, 2147 (1900).

Der Streit um die Konstitution dieser *n*- und *iso*-Diazotate stellt eines der interessantesten Kapitel der klassischen organischen Chemie dar. Drei Formelpaare standen im wesentlichen für die beiden Isomeren zur Diskussion (klassische „Valenz“-Formeln):

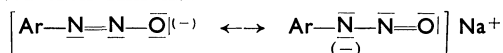


BAMBERGER¹ und ANGELI² postulieren also eine „*Struktur-Isomerie*“, HANTZSCH³ eine *Stereomerie* ähnlich der von ihm vertretenen Oximisomerie (s. S. 210).

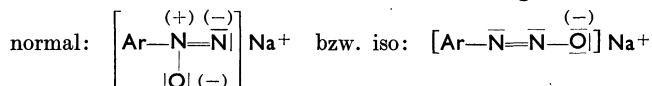
Wie stellt sich hierzu die Elektronentheorie?

b) Elektronentheoretische Deutung.

Wenn wir obige Formeln elektronisch richtig schreiben, so sehen wir sofort, daß die BAMBERGERSche Formulierung keine isomeren Stoffe wiedergibt, sondern nur elektromere Grenzformeln eines einheitlichen mesomeren Anions:



Dieses Formelpaar kann also gemeinsam nur *eines* der Isomeren beschreiben, *entweder* das *n*-Diazotat *oder* das *iso*-Diazotat. Die ANGELISchen Formeln⁴ schreiben wir elektronisch wie folgt:



Hier handelt es sich wirklich um *zwei isomere Formeln* für *zwei verschiedene* Individuen. Es ist hervorzuheben, daß die ANGELISche Formel für die *iso*-Diazotate identisch ist mit der oberen linken Strukturformel der BAMBERGERSchen Isomeren. Die HANTZSCHSchen Formeln schließlich postulieren für eben dieselbe Formel eine *Stereomerie* und suchen damit die Ursache des Unterschiedes der beiden Isomeren zu erfassen. Alle drei Autoren sind sich also, vom heutigen Standpunkt aus gesehen, darin einig, daß sie den *iso*-Diazotaten eine Formel zuschreiben, in welchem der Sauerstoff an das vom aromatischen Kern *entfernere* N-Atom gebunden ist. (Der Streit um den „Sitz“ des Natriums ist ja nach der Elektronentheorie ein Streit um ein Scheinproblem!) Es fragt sich zunächst, welche Gründe sprechen für oder gegen ANGELIS Formel der normalen Diazotate, in welcher das O-Atom mit dem dem aromatischen Ring *benachbarten* N-Atom verknüpft ist. Voraus-

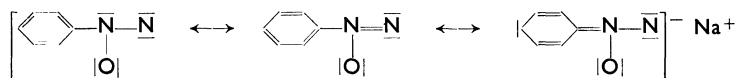
¹ BAMBERGER: B. **27**, 1948 (1894); **28**, 1218 (1895); **29**, 457, 473 (1896); **30**, 2279 (1897); **31**, 2636 (1898); **45**, 2054 (1912).

² ANGELI: Gazz. chim. ital. **51**, 35 (1921) — B. **59**, 1400 (1926); **62**, 1924 (1929); **63**, 1977 (1930) — Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. **9**, 933, 1118 (1929).

³ HANTZSCH: B. **33**, 2517 (1900); **37**, 1084 (1904); **60**, 667 (1927); **62**, 1235 (1929); **63**, 1270, 1786 (1930).

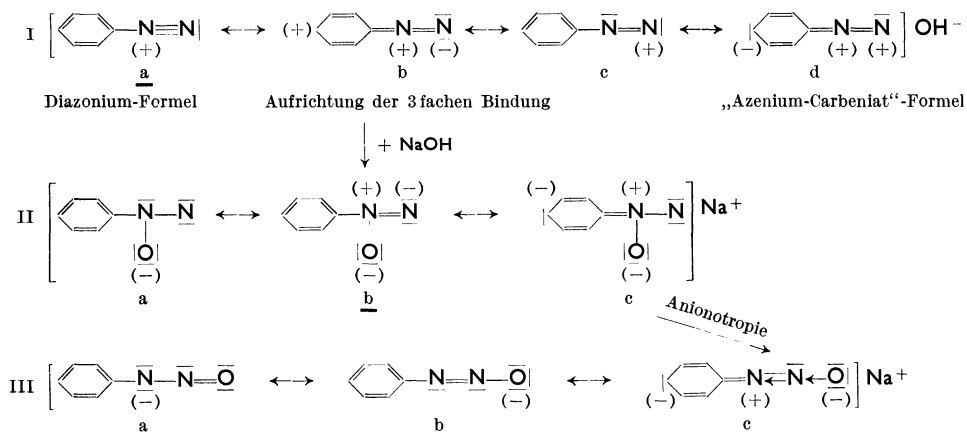
⁴ Vgl. HANTZSCH u. DANZIGER: B. **30**, 2529 (1897).

zuschicken ist, daß auch hierfür mehrere Grenzformeln angebar sind, z. B.:



Abgesehen davon, daß sich mittels dieser modifizierten ANGELISCHEN Formel, wie weiter unten gezeigt werden wird, sämtliche Reaktionen der Diazoverbindungen erklären lassen, sei hier auf einige Argumente hingewiesen, die ANGELI¹ selbst zugunsten seiner Formulierung besonders betonte: So können z. B. die n-Diazotate in alkalischer Lösung oxydierend wirken und Ferro- in Ferrisalze, Hydrochinon in Chinon und Alkohole in Aldehyde verwandeln. Alle gegen die ANGELISCHEN Formulierung erhobenen chemischen Befunde sprechen wegen der charakteristischen Wandelbarkeit dieser Stoffe nicht gegen die obige Darstellung des organischen Anions mittels der Mesomerieformeln.

Gegen die HANTZSCHSche Annahme einer rein sterischen Isomerie läßt sich einwenden, daß die Unterschiede im Verhalten für Stereomere *außergewöhnlich groß* sind. Der Vergleich mit den Oximen, der nach der klassischen Schreibweise wohl naheliegen konnte, hinkt stark, da wir es ja mit einem *Anion* zu tun haben, das überdies mesomeriefähig ist. Ausgeprägte Mesomerie setzt aber die Stabilität cis-trans-Isomere herab bzw. stellt freie Drehbarkeit her, wie z. B. die am Indigo gemachten Befunde lehren². Die HANTZSCHSche Ansicht, auf die wir S. 247 näher zurückkommen, ist daher bei unvoreingenommener Betrachtung zur Deutung dieser verwickelten Verhältnisse keineswegs als besonders geeignet anzusehen. Wir neigen dazu, die *modifizierte ANGELISCHEN* Formulierung für die zutreffendere zu halten. Dann stellt sich die ganze Isomerisierung eines Diazoniumsalzes in das Iso-Diazotat wie folgt einheitlich dar:



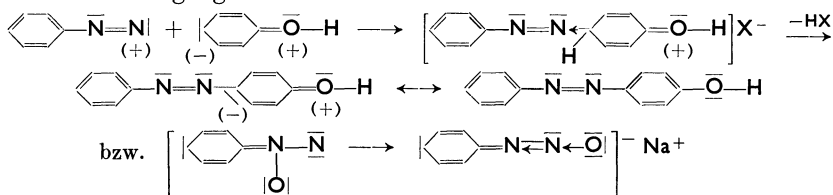
Die normalen Formeln sind jeweils unterstrichen (Ia, IIb, IIIb).

¹ ANGELI: B. 63, 1977 (1930). — Vgl. auch BAMBERGER: Helv. 14, 242 (1931).

² VAN ALPHEN u. B. EISTERT: B. 72, 206 (1939).

Die Umwandlung I \rightarrow II erfolgt über die „aufgerichtete“ Formel I b. Sie wird durch + E-Effekt (Beispiel: OCH₃) bzw. $\delta(-)$ -Charakter (CH₃) in ortho- und para-Stellung erleichtert. Die Umwandlung II \rightarrow III erfolgt über die Formel II c mit einer Oktettlücke am endständigen N-Atom. Diese Formel wird durch Substituenten mit - E-Effekt (NO₂) bzw. $\delta(+)$ -Charakter gefördert, z. B. (CH₃)₃N⁺. Auch Chlor in jeder Stellung wirkt so wegen des starken F-Effektes.

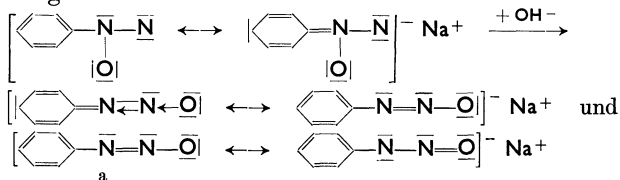
Sehr wichtig ist, daß die n-Diazotate im Gegensatz zu den iso-Diazotaten ebenso zur „Azokupplung“ befähigt sind wie die Diazoniumsalze. Zum Verständnis dieser wichtigsten Reaktion der Diazoverbindungen, der sog. Kupplungsreaktion mit aromatischen Aminen, Phenolen usw. (vgl. später), bedienen wir uns der Elektronenformel I c¹. Die Oktettlücke am rechten N-Atom vermittelt die Azokupplung durch Einlagerung entsprechender Carbeniatanordnungen, z. B. mit Phenol oder anderen anionischen Gruppen, etwa OH⁻, ein Vorgang, der in letzterem Fall den Übergang des normalen in das Isodiazotat darstellt:



Man kann daher die „Anionotropie“ (vgl. später Kap. V, S. 339) normales \rightarrow iso-Diazotat als eine Art „innerer Kupplung“ ansehen und versteht dann, daß iso-Verbindungen nicht mehr kupplungsfähig sind.

Erwähnt sei ferner, daß die Einwirkung von Säuren auf die n-Diazotate nicht zum n-Diazohydroxyd, sondern zum sogenannten Diazoanhydrid (Diazoxyd) führt². Diese Verbindungen sind äußerst reaktionsfähig, so erfolgt z. B. heftige Reaktion mit Benzol unter Diarylbildung! Die Konstitution dieser sehr interessanten Stoffe ist noch immer unbekannt. Ja man weiß nicht einmal sicher, ob die Verbindungen Sauerstoff enthalten oder nicht.

Die durch Zusatz von überschüssigem Alkali, vielfach auch durch Erwärmen bewirkte „innere Kupplung“ der n-Diazotate zu den Isomeren³ führt zu Verbindungen, deren Anionen wiederum durch Mesomerie ausgezeichnet sind.

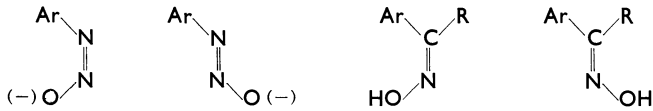


¹ Entsprechende nicht elektronische Formeln, die sich aber leicht in die Sprache der Elektronentheorie übersetzen lassen, gaben DILTHEY u. BLANKENBURG: J. pr. (2) 142, 177 (1935). — MEERWEIN, H.: J. pr. (2) 152, 237 (1939). — EISTERT, B.: Buch, S. 145.

² BAMBERGER, E.: B. 29, 446, 1383 (1896); 31, 2636 (1898).

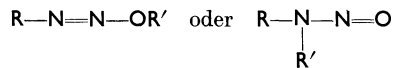
³ Entdeckt von C. SCHRAUBE u. C. SCHMIDT: B. 27, 514 (1894).

Infolgedessen ist es nicht ohne weiteres zu erwarten, daß aus der Form a heraus cis-trans-isomere Verbindungen unbedingt existenzfähig sein müssen, wie etwa bei den Oximen:

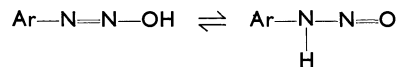


Die Stabilität von a hängt davon ab, wie weit die Mesomerie in Richtung auf diese Grenzanzordnung verschoben ist.

Bei den Isodiazotaten finden wir noch eine neue Isomerie. Die im Anion vorhandene Mesomerie der Isodiazotate macht es sehr verständlich, daß aus diesen Verbindungen je nach den Reaktionsbedingungen verschiedene N- oder O-Derivate zu gewinnen sind.



Setzt man aus den Isodiazotaten die zugrunde liegende Säure in Freiheit¹, so wird das bei den Anionen als *Mesomerie* auftretende Problem bei den freien N-Verbindungen zur *Tautomerie* (Isodiazohydroxyd \rightleftharpoons Nitrosamin)².

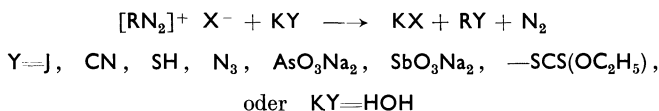


Alle diese Verwandlungen sind mit Säuren umkehrbar bis zum Diazoniumsalz. Die Reaktion ist technisch von großer Bedeutung, da man die stabilen „Nitrosamine“ bzw. Isodiazotate verwenden und aus ihnen durch einen großen Säureüberschuß schließlich wieder zur kupplungsfähigen Komponente, n-Diazotat oder Diazoniumsalz zurückgelangen kann.

c) Das reaktive Verhalten.

Das reaktive Verhalten der aromatischen Diazoverbindungen ist so mannigfaltig, daß hier nur der grundsätzlich typische Reaktionsablauf hervorgehoben werden kann.

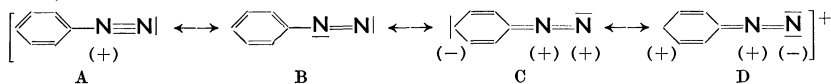
Aus den Diazoniumverbindungen läßt sich *Stickstoff abspalten*, wobei Substitutionsprodukte unter Einlagerung der betreffenden Anionen entstehen:



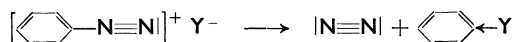
¹ HANTZSCH, A., M. SCHUMANN u. A. ENGLER: B. **32**, 1703 (1899). — ENGLER, A.: B. **33**, 2188 (1900). — HANTZSCH, A., u. W. POHL: B. **35**, 2964 (1902). — ORTON, K. J. P.: Soc. **83**, 797 (1903); **87**, 99 (1905); **91**, 1559 (1907). — HANTZSCH, A.: B. **36**, 2069 (1903). — BAMBERGER, E.: B. **45**, 2058 (1912). — HANTZSCH, A.: B. **45**, 3036 (1912).

² Die Nitrosaminformel wurde zuerst von H. v. PECHMANN vorgeschlagen, B. **25**, 3505 (1892).

Die Elektronenschreibweise der mesomeren Grenzanordnungen zeigt, daß in A die Elektronenanordnung des Stickstoffmoleküls gleichsam vorgebildet ist $|\text{N}=\text{N}|$ und daher leicht als N_2 aus dem Atomverband entlassen werden kann. Ähnliches gilt für die unter besonderen Bedingungen erscheinende stark polare Form C.



Das hinterbleibende organische Kation vereinigt sich anschließend mit dem einsamen Elektronenpaar des Anions:



Einführung von Substituenten mit $-E$ -Effekt (HCO , RCO , ROCO , CN , NO_2) in die ortho- oder para-Stellung des aromatischen Kerns begünstigt die Anordnung B bzw. C, steigert in B daher die Kupplungsfähigkeit der Diazoniumverbindungen. Sind dagegen Substituenten mit $+E$ -Effekt (Cl , Br , OCH_3) in dem aromatischen Kern in ortho- oder para-Stellung vorhanden, dann wird die ammoniumsals-ähnliche Form A stabilisiert. Bei diesen Reaktionen spielt auch das Anion eine Rolle. Ist nämlich das Anion des Diazoniumsalzes Cl , Br , CN , NCO , SCN , SO_2 oder SO_3H , dann tritt bei der N_2 -Abspaltung nicht das Anion Y^- , sondern OH unter Phenolbildung in die Oktettlücke des organischen Kations ein. Um auch in diesen Fällen eine Substitution durch Y^- zu erzwingen, verwendet man nach SANDMEYER die Cuprosalze der betreffenden Anionen oder nach GATTERMANN Kupferpulver.

Hier findet beim Erwärmen die N_2 -Abspaltung und Einlagerung von z. B. $[\text{CN}]^-$ an den Rest Ar^+ im Komplex rascher statt, als die unter gewöhnlichen Bedingungen eintretende Phenolbildung. Sehr wahrscheinlich führt die Reaktion über Komplexsalze nach Art der isolierbaren Komplexe, wie $[\text{ArN}_2]_2^{++}\text{PtCl}_6^{--}$ oder $[\text{ArN}_2]^+\text{BF}_4^-$. Die präparative Bedeutung dieser SANDMEYER-Reaktionen liegt auf der Hand, lassen sich doch eine große Reihe von aromatischen Substitutionsprodukten nach dieser Methode gewinnen.

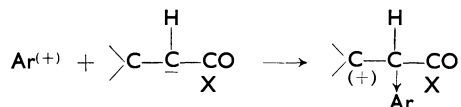
Die Diazoniumhalogenide reagieren nach den Untersuchungen von H. MEERWEIN¹ auch mit sämtlichen α , β -ungesättigten Carbonylverbindungen, d. h. mit α , β -ungesättigten Aldehyden, Ketonen, Säuren und deren Derivaten. Durch die starke polarisierende Wirkung dieser Carbonylverbindungen und unter dem Einfluß polarisierender Lösungsmittel, wie Wasser, Pyridin oder Acetonitril sowie Zusatz von Salzen (Natriumacetat- bzw. Pyridinacetat), wird die Mesomerie der Diazoniumsalze in Richtung auf die unbeständige stark polare Form II verschoben,



die sich ebenso wie I unter geeigneten Bedingungen durch Stickstoffabspaltung und Bildung eines Arylkations stabilisieren kann.

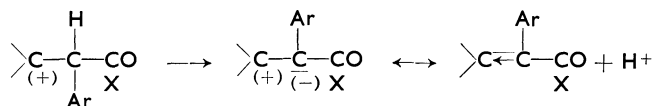
¹ MEERWEIN, H.: J. pr. (2) **152**, 237 (1939).

Für diesen ionischen Reaktionsablauf sprechen auch die Befunde von H. MEERWEIN, daß sowohl Substituenten mit großem —E-Effekt wie auch die im Anion polarisierbaren Diazoniumsalze diese Reaktionen günstig beeinflussen. Das bei dem Zerfall entstehende Arylkation addiert sich an die polare Grenzformel der Doppelbindung unter Ergänzung seines Carbenium-Elektronen-Sextetts, wobei das folgende Kation entsteht,



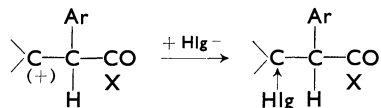
das sich auf verschiedene Weise stabilisieren kann:

1. Durch Protonabspaltung, gefolgt von der Rückbildung der Doppelbindung:



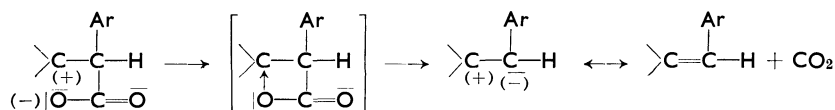
(z. B. Chinon, Cumarin, Zimtaldehyd).

2. Durch Einfangen eines Halogen-Anions:



(ferner in Maleinsäureester, Zimtsäureester).

3. Bei α , β -ungesättigten Säuren durch intramolekulare Absättigung mit dem Carboxylat-Anion unter Bildung instabiler β -Lactone. Diese Stoffe zerfallen unter CO_2 -Abgabe in ungesättigte Kohlenwasserstoffe:



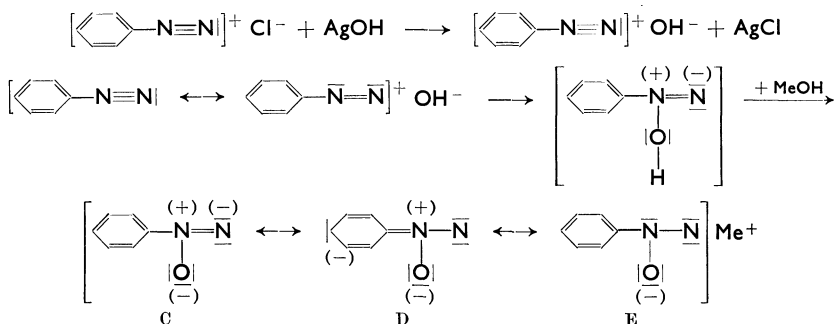
Eine weitere sehr wichtige Reaktion ist die unter Bildung von Azoverbindungen verlaufende *Kupplung* aromatischer Diazoverbindungen mit aromatischen Aminen, Phenolen, Phenoläthern, Enolen, Kohlenwasserstoffen u. a. W. DILTHEY¹ und ROBINSON hatten wohl zuerst die Erkenntnis gewonnen, daß bei der Kupplungsreaktion die Diazogruppe an einem „negativierten“ C-Atom angreift. Das heißt in der Elektronentheorie, die kupplungsfähige Komponente stellt ein einsames Elektronenpaar zur Verfügung, das sich in eine Stickstoff-oktettlücke einlagert. Die Diazoniumsalze können infolge ihrer Mesomerie ein solches Bindungssystem zur Verfügung stellen, das Diazoniumkation wirkt als ein kationoider Substituent.



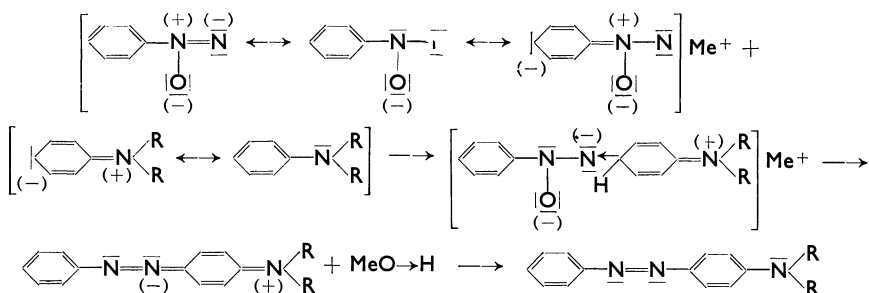
¹ DILTHEY, W., u. BLANKENBURG: J. pr. (2) **142**, 177 (1935); — Vgl. auch ROBINSON: Lectures, S. 14.

Wie schon früher erwähnt, wird die Anordnung B durch geeignete Substitution im Kern gefördert, so daß z. B. p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid wesentlich kupplungsfreudiger als der Grundstoff ist.

Durch Zugabe von Alkali entstehen allgemein aus den Diazoniumsalzen die entsprechenden Basen, die sich in schwache Säuren, die *Diazohydroxyde* bzw. ihre Alkalisalze, umlagern. Hierbei bleibt in dem mesomeren Anion des normalen Diazotats die Stickstoff-Oktettlücke und damit die Kupplungsfähigkeit erhalten.



Der Eigenart der n-Diazoanordnung D und E mit einem Elektronensextett am N-Atom entspricht die große Reaktionsfähigkeit und gesteigerte Unbeständigkeit dieser Verbindungen, die sich entweder durch „innere“ oder „äußere“ Kupplung zu den Iso- oder den Azo-Verbindungen stabilisieren. Der Kupplungsvorgang stellt sich entsprechend dem Schema der kationischen Substitution wie folgt dar¹:



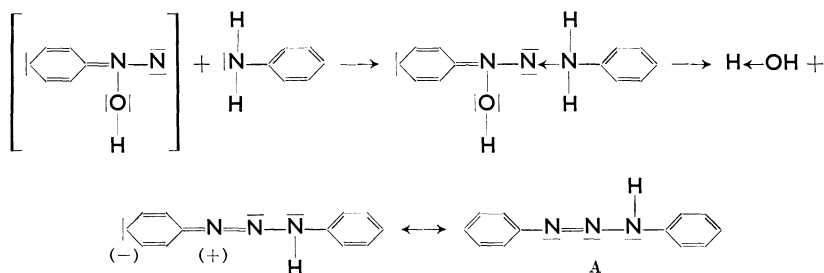
Gleichmaßen findet die Kupplung mit Phenolen, Phenoläthern und ungesättigten Dienkohlenwasserstoffen statt². Sogar mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie z. B. Benzpyren oder Methylcholanthren, tritt Kupplung auf³. Es sind dies interessanterweise solche Kohlenwasserstoffe, die sich durch ihre cancerogene Wirksamkeit auszeichnen

¹ Gelegentlich ist ein von der Diazoamino- oder Aminoazoverbindung sicher verschiedenes, sehr instabiles, primäres Additionsprodukt beobachtet worden: Mikrophotographien der Komplexverbindung aus Diazosulfanilsäure und m-Phenylendiamin siehe FIERZ-DAVID: Künstliche organische Farbstoffe. Berlin 1926, Tafel 5. Es ist allerdings fraglich, ob es sich hierbei um die obengenannten „Zwischenverbindungen“ handelt.

² MEYER, K. H.: B. 52, 1468 (1919). ³ FIESER: Am. Soc. 60, 1142 (1938).

(vgl. Kap. II, S. 187). Ist, wie DILTHEY¹ zeigen konnte, eine C=C-Doppelbindung durch geeignete Substitution in Richtung auf einen polaren Grenzzustand verschoben wie beim α , α' -Dianisyläthylen oder Ditolyläthylen, so findet bei Anwendung genügend reaktionsfähiger Diazoverbindungen die Kupplung schon mit Stoffen statt, die nur eine Doppelbindung besitzen.

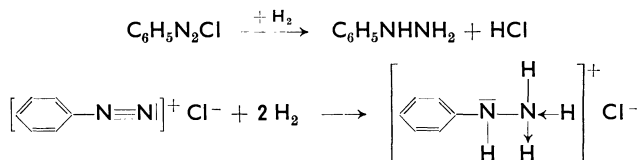
In schwach saurer Lösung kuppeln aromatische Amine und Phenole auch am Stickstoff bzw. Sauerstoffatom. Diese Atome stellen hier das einsame Elektronenpaar der Kupplung zur Verfügung (die Kupplung ist also abhängig vom p_H der Lösung),



Durch Zusatz überschüssiger Säure zerfällt die gebildete Diazo-amino- oder -oxyverbindung wieder in ihre Komponenten. Gleichzeitig wird durch Besetzung des einsamen N- oder O-Elektronenpaares mit dem Proton der zugesetzten Säure die normale Kupplungsreaktion in Gang gebracht und es entstehen Azo-amino- bzw. Azo-oxyverbindungen² (analog der Kationotropie: N-Chloranilin \rightarrow p-Chloranilin vgl. Kap. II, S. 203).

Aus dem obigen Reaktionsschema folgt, daß Substituenten in hervorragendem Maße die Kupplung fördern oder hemmen können. So kuppelt diazotiertes 2,4-Dinitranilin besonders glatt, sogar mit Mesitylen³! Andererseits wird die Kupplung durch Substitution in der zweiten Komponente ebenfalls beträchtlich gefördert, wenn die para- oder ortho-Stellung in genügendem Maße ein einsames Elektronenpaar zur Verfügung stellen kann.

Die Reduktion der Diazoverbindungen führt, je nachdem ob man in saurer oder alkalischer Lösung reduziert, zu verschiedenen Endprodukten. In saurer Lösung entsteht, wie zuerst E. FISCHER⁴ fand, das entsprechende aromatische Hydrazin:



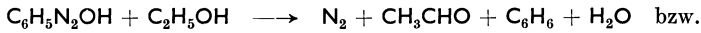
¹ Vgl. Zit. S. 243.

² ROSENHAUER: B. 61. 392 (1928).

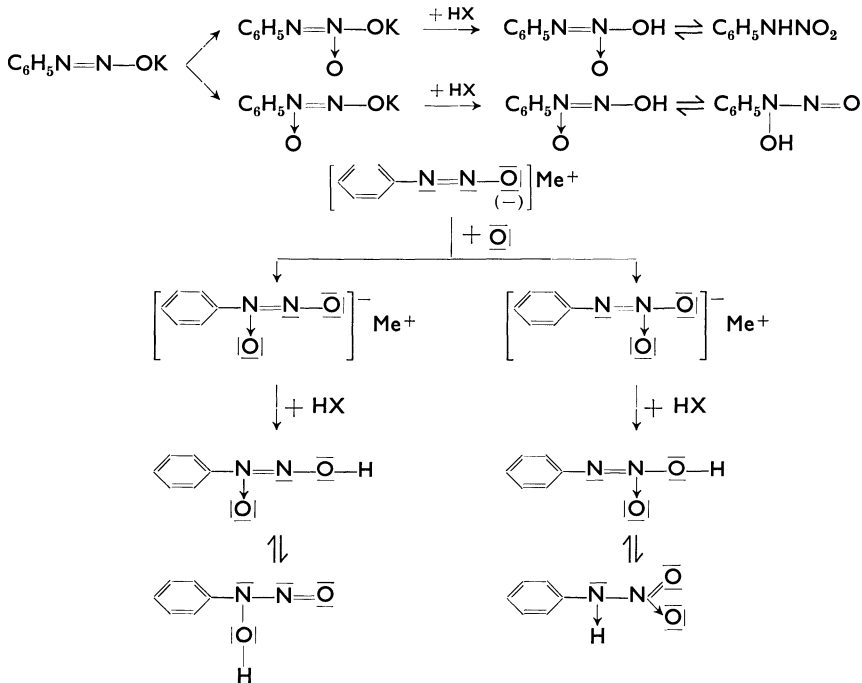
³ MEYER, K. H., u. H. TOCHTERMANN: B. 54, 2283 (1921).

⁴ FISCHER, E.: B. 8, 589 (1875).

Dagegen wird in alkalischer Lösung unter Verwendung von Alkohol als Reduktionsmittel N_2 abgespalten unter Bildung eines Kohlenwasserstoffes¹ und Acetaldehyd²:



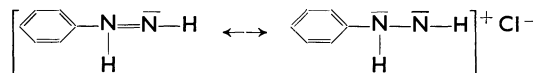
Bei der *Oxydation* der Diazotate mittels H_2O_2 entstehen Nitranilide und Nitroso-phenylhydroxylamine. Die Oxydation setzt daher an dem einen oder dem anderen N-Atom ein.



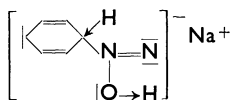
¹ BAMBERGER, E., u. F. MEIMBERG: B. **26**, 497 (1893). — EIBNER, A.: B. **36**, 815 (1903). — HANTZSCH: B. **36**, 2065 (1903). — BREWSTER, R. Q., u. J. POJE reduzieren mit alkalischer Formaldehydlösung [Am. Soc. **61**, 2418 (1939)].

² In den obigen Formeln ist für die Reduktionsfähigkeit H_2 eingesetzt, der bei der Oxydation von C_2H_5OH zu C_2H_4O frei wird. — Für die nichtisolierten Zwischenprodukte bei Reduktionen sind folgende Grenzformeln denkbar:

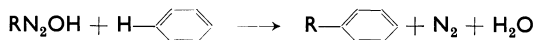
a) in saurem Medium:



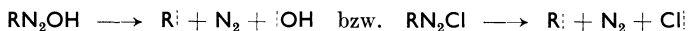
b) in alkalischem Medium:



Schließlich ist noch die *Bildung* unsymmetrisch *substituierter Diaryle* bei der Einwirkung von Diazohydroxyden oder Nitrosoacyl-aryl amidem auf aromatische KW-Stoffe zu erwähnen. Bei diesen Arylierungsreaktionen, die in nichtwässrigen Medien bzw. in nichtwässriger Phase und unpolaren Lösungsmitteln schematisch folgendermaßen ablaufen:



wird man den Überlegungen von HEY¹ und WATERS² folgen und einen „atomaren“ Reaktionsablauf annehmen. Die beim Zerfall der Diazoverbindungen hier entstehenden neutralen Arylradikale¹



sind als Vorstufe dieser Arylierung anzusehen. Je nach der Konstitution und den Versuchsbedingungen werden wie auch in anderen Fällen (Kap. II, S. 113) mehrere Reaktionswege, ionische oder radikalische, gleichzeitig beschritten, wobei durch die mitunter sehr verschiedenen Geschwindigkeiten der Reaktionsablauf sich überwiegend ionisch oder „atomar“ darstellen kann. Das gleiche gilt für die anderen besprochenen Diazoreaktionen.

d) Sind Diazotate räumliche oder Strukturisomere?

In der hier wiedergegebenen elektronentheoretischen Deutung des reaktiven Verhaltens der Diazoverbindungen ist diese Frage zugunsten einer Strukturisomerie beantwortet worden.

Die von HANTZSCH³ mit so großem Nachdruck verteidigte Auffassung der sterischen (cis-trans-) Verschiedenheit dieser beiden isomeren Diazoverbindungen beruht insbesondere auf der Ähnlichkeit der drei Stoffklassen: *Diazotate*, *Diazocyanide* und *-sulfonate*. Diese Ähnlichkeit der genannten Verbindungstypen wird hier keineswegs angezweifelt. Der Beweis oder Gegenbeweis für eine Raumisomerie hat sich daher insbesondere mit den zur Sicherung der Konstitution der Diazocyanide und -sulfonate herangezogenen chemischen und physikalischen Tatsachen auseinanderzusetzen. Betrachtet man ohne Voreingenommenheit die *Reaktionen der n- und iso-Diazocyanide*, so fällt der für cis-trans-Isomere sicher außergewöhnlich große Unterschied im chemischen Verhalten auf.

Die normalen Verbindungen sind sehr zersetzlich, sie verpuffen beim Erhitzen, spalten mit Kupferpulver Stickstoff ab und kuppeln sofort mit β -Naphthol zu Azofarbstoffen. Dagegen sind die Isocyanide viel stabiler, sie spalten keinen Stickstoff ab, kuppeln nicht und sind intensiver farbig als die normalen Verbindungen. Gleichmaßen unterscheiden sich die isomeren Diazosulfonate. Sehr überraschend ist ferner, daß die normalen Salze durch Jod glatt oxydierbar sind, die Isoverbindungen dagegen nicht. Daß trotz dieser großen Verschiedenheiten von seiten HANTZSCHS eine geometrische Isomerie für richtig

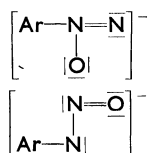
¹ HEY u. WATERS: Chem. Rev. **21**, 178 (1937). Dort auch weitere Schrifttumsangaben. — GRIEVE, W. S. M., u. D. H. HEY: Soc. **1938**, 108.

² WATERS: Soc. **1937**, 2009; **1938**, 843, 1077.

³ HANTZSCH: B. **29**, 621 (1895); **28**, 2002 (1895); **27**, 1702 (1894).

Auch die neuerdings gemessenen Dipolwerte¹ von *n*- und Isodiazocyaniden lassen keine sichere Entscheidung gegen die hier vorgetragene zugunsten der HANTZSCHSchen Auffassung zu. Zwar stimmen die für *cis-trans*-Isomerie durchgeführten Berechnungen recht gut mit der geometrischen Isomerie überein; sie können aber keinen Beweis *gegen* die Strukturisomeren liefern, deren vektorielle Momentzusammensetzung zu ähnlichen Werten führen mag. Erst dann, wenn grundsätzlich nur Stereoisomerie in Betracht kommt oder eine sichere Vorausberechnung der Gruppenmomente möglich ist, lassen die Dipolmomente eine einwandfreie Konfigurationsbestimmung der Stereoisomeren zu!

Was nun die *Absorptionsspektren* anbetrifft, so zeigen die neueren Überlegungen von ARNDT und EISTERT² u. a., daß die UV-Spektren uns nur etwas über die Anordnung des Elektronensystems sagen, nicht aber eindeutige Aussagen über die Reihenfolge der Atome zu machen gestatten. Vergleichen wir die Elektronenformeln der *n*- und Isodiazotate



so sehen wir, daß die Elektronensysteme ziemlich ähnlich, wenn auch nicht gleichartig sein können.

Diese Elektronensysteme verursachen aber ähnliche Absorptionskurven. Je weniger ausgeprägt die Ähnlichkeit der Kurven von zwei miteinander verglichenen Individuen ist, um so verschiedener ist auch ihr Elektronensystem. Die Ergebnisse der Messungen sind nun so, daß HANTZSCH die Ähnlichkeit feststellen zu können glaubt, während andere gerade das Gegenteil zu erkennen behaupten. In Wirklichkeit liegt die Wahrheit zwischen den entgegengesetzten Auffassungen: das folgt aus den obigen Elektronenformeln mit ihrer einander ähnlichen, aber durch die Stellung des Ar und der möglichen Mesomerie modifizierten Elektronenverteilung.

Ganz entsprechend lassen sich diese Überlegungen auf die Ergebnisse der Absorptionsmessungen von HANTZSCH an den isomeren Diazocyaniden und -sulfonaten übertragen. Wegen der Ähnlichkeit der Elektronensysteme



ist bei diesen eine nicht sehr unterschiedliche Absorption, modifiziert durch die veränderte Stellung der CN-Gruppe, zu erwarten. Ja sie muß hier sogar ähnlicher sein als bei den isomeren Diazotaten wegen der dort noch größeren Mesomerie im organischen *Anion*. Damit fällt eine wesentliche Stütze der HANTZSCHSchen Beweisführung zugunsten einer räumlichen Isomerie der normalen und Isodiazocyanide und -sulfonate.

¹ LE FÈVRE, R. J. W., u. H. VINE: Chem. and Ind. **56**, 688 (1937) — Soc. **1938**, 431.

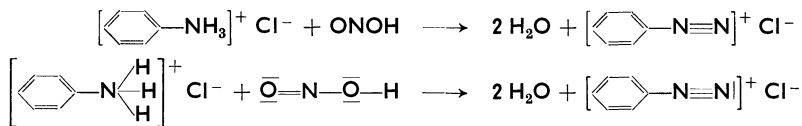
² ARNDT, F., u. B. EISTERT: B. **71**, 2040 (1938).

Abschließend wenden wir uns der Betrachtung des *chemischen Verhaltens* zu. Unsere Formulierung, die in manchem der von ANGELI¹ gegebenen sich anschließt, läßt sich durch chemische Tatsachen zum Teil beweisen oder aber widerlegen, genau so wie man die HANTZSCHE Auffassung aus chemischen Gründen beweisen oder widerlegen kann². Bei diesen sehr verwickelten Konstitutionsfragen kommt aber allen chemischen Tatsachen für und wider eine bestimmte Auffassung wegen der stets möglichen und auch sicher stattfindenden Umlagerungen wenig Beweiskraft zu. Das geht aus dem Studium aller neueren, das Diazogebiet darstellenden Arbeiten klar hervor. Es bleibt hier immer eine letzte Unsicherheit, begründet in der charakteristischen Wandelbarkeit der Diazoverbindungen.

Auch ein Vergleich der neuerdings aufgefundenen und sichergestellten cis-trans-Isomerie an $-N=N-$ Verbindungen, den Azoxy-³ und Azoverbindungen⁴, mit der von HANTZSCH befürworteten Stereoisomerie der Diazoverbindungen spricht nicht gerade zugunsten einer Raumisomerie der Diazocyanide. Cis-Azoxy- und cis-Azobenzol sind sehr labile, leicht in die trans-Formen übergehende Stoffe. Das cis-Azobenzol ist bis jetzt nur durch Belichtung der trans-Form zugänglich geworden. Wenn schon diese symmetrischen cis-Azoverbindungen so außerordentlich unbeständig sind⁵, dann dürften die derart unsymmetrisch substituierten wirklichen cis-Diazocyanide nur unter ganz besonderen Bedingungen zu erhalten sein. Es ist vielmehr wahrscheinlich, daß, wie auch sonst in vielen Fällen, hier die raumisomere cis-Verbindung nicht erhältlich ist, sondern sofort in die stabile trans-Form übergeht. Diese Erscheinung hat, wie wir heute wissen, nichts mit der sicher bewiesenen Existenzmöglichkeit einer Raumisomerie der Liganden einer $C=C-$ oder $N=N-$ Doppelbindung zu tun. Erinnert sei hierbei an die Schwierigkeiten, die gerade das Stickstoffatom in räumlicher Beziehung der experimentellen Forschung entgegengesetzt. Trotz räumlicher Lagerung der Liganden um ein N-Atom hat man bis heute noch kein einziges Mal optische Aktivität an unsymmetrisch substituierten Stickstoffderivaten N(a, b, c) nachweisen können.

Fassen wir abschließend zusammen⁶:

1. Der erste Eingriff der salpetrigen Säure in ein Ammoniumsalz erfolgt unter Erhalt der Ammoniumanordnung und Bildung der Diazoniumsalze.



¹ ANGELI: Zusammenfassung B. **62**, 1924 (1929).

² Ausführliche Schrifttumsangabe bei SAUNDERS.

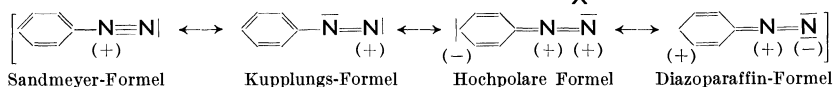
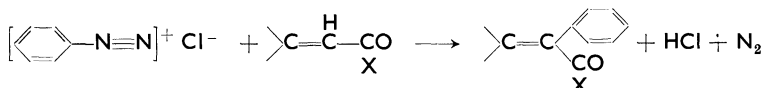
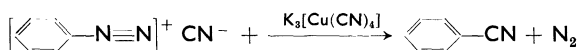
³ MÜLLER, EUGEN: A. **493**, 166; **495**, 132; **500**, 296 (1932).

⁴ HARTLEY: Soc. **1938**, 633.

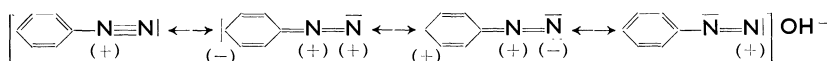
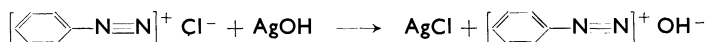
⁵ Die Stabilität der cis-Formen schwankt in Abhängigkeit von der Substitution der aromatischen Kerne; vgl. A. H. COOK u. D. G. JONES: Soc. **1939**, 1309, 1315.

⁶ Im folgenden ist stets unter die übliche Formel die Elektronenformulierung gesetzt.

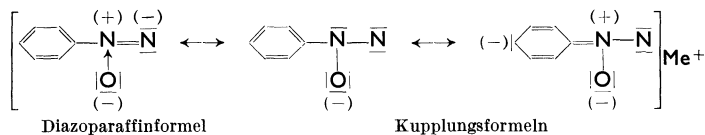
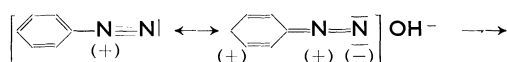
Diazoniumsalze sind analog den Ammoniumsalzen Elektrolyte, stabilisiert durch die mögliche Mesomerie mit dem aromatischen System. Infolge einer elektromeren Verschiebung, deren Ausmaß von den Substituenten im aromatischen Kern weitgehend beeinflußt werden kann, sind Diazoniumsalze kupplungsfähig oder entlassen ihren Stickstoff in Form des Moleküls (Diazoreaktionen, SANDMEYER, GATTERMANN und MEERWEIN).



2. Aus den Diazoniumsalzen entstehen bei Zugabe von Alkali starke „Oniumbasen“, die bisher nicht in Substanz isoliert worden sind.



3. Durch weitere Einwirkung von OH^- erfolgt eine Umlagerung der Diazoniumbase über eine ebenfalls nicht isolierbare, kupplungsfähige Säure, das Diazohydroxyd, in die normalen, salzartigen Diazotate.

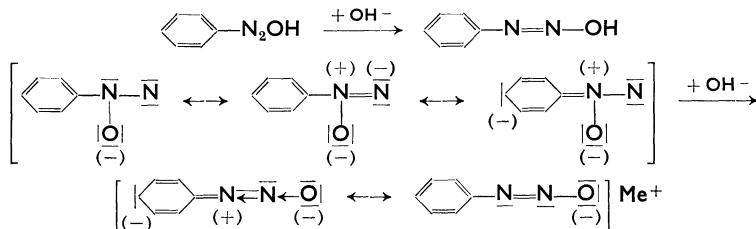


Der Zustand der Kupplungsformel sorgt für die leichte Azofarbstoffbildung mit Aminen, Phenolen usw., die Diazoparaffin-formel ist besonders dann bevorzugt, wenn an Stelle von OH eine CN - bzw. SO_3H -Gruppe tritt wie in den normalen Diazocyaniden und -sulfonaten.

Ferner läßt sich aus dem Vorhandensein der Diazoparaffin-formel die Abspaltungsmöglichkeit von Stickstoff verstehen. Auch mit dem Nichtelektrolytcharakter steht die wiedergegebene Formulierung der Diazocyanide und -sulfonate in Übereinstimmung.

4. Die Instabilität der Salze der normalen Diazohydrate führt zu einer Stabilisierung in Form von wirklichen Azoverbindungen (innere

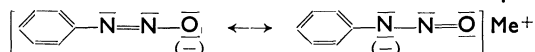
Kupplung!). Unter der Einwirkung von OH^- findet eine Anionotropie statt (vgl. hierzu später Kap. V, S. 339).



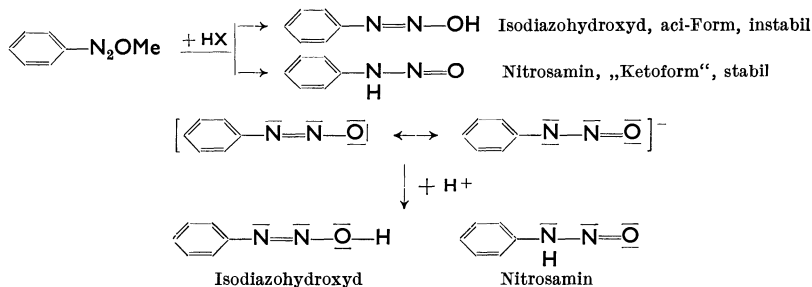
(Der endständige Stickstoff hat in den Formeln der *n*-Diazotate eine Oktettlücke!)

Bei diesen „Azo“-Verbindungen, den Isodiazotaten, besteht grundsätzlich die Möglichkeit des Auftretens von *cis-trans*-Isomerie. Ob hier *cis*-Verbindungen auffindbar sind oder nicht, diese Tatsache spricht nicht gegen die hier vorgebrachte Anschauung. Isodiazotate sind stabil und kuppeln nicht mehr. Die Isodiazocyanide und -sulfonate sind farbig, Nichtelektrolyte, wahre „Azo“-Verbindungen.

5. In den Anionen der Isodiazotate ist folgende Mesomerie möglich:



Setzt man daher aus Isodiazotaten die zugrunde liegende Säure in Freiheit, so gelingt es, zwei tautomere Verbindungen zu erhalten:



Wie später näher ausgeführt wird (vgl. Kap. V, S. 325), entstehen durch Methylierung der Isodiazotate je nach den besonderen Versuchsbedingungen Derivate der *aci*- oder der Nitrosaminform.

Schließlich kann man durch Zugabe starker Säuren die Diazotate rückläufig in das Diazoniumsalz überführen.

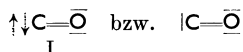
Die hier wiedergegebene elektronentheoretische Deutung der Diazochemie schließt sich in bezug auf die Formulierung der normalen Diazotate der von ANGELI vertretenen Auffassung einer Strukturisomerie an, aber ohne die den früheren Formulierungen anhaftenden Fehler und Unsicherheiten. Wenn man so auf Grund des heute gesammelten Tatsachenmaterials zu einer Ablehnung der Auffassung von A. HANTZSCH gelangt, soll damit keineswegs das große Verdienst dieses Forschers gemindert werden, der zu dem genannten Problem

eine Fülle von wichtigem und interessantem Stoff geliefert hat, aber an der „Valenzlehre“ und falschen Deutungen der Lichtabsorption scheitern mußte.

D. Anhang: Das Kohlenoxyd und seine Derivate.

Das Kohlenstoffatom besitzt nach der Analyse der Spektral-Terme in seiner äußersten „Schale“ zwei s- und zwei p-Elektronen, deren Energieniveaus aber nicht sehr voneinander verschieden sind. Daher bildet der Kohlenstoff im allgemeinen Verbindungen, bei denen alle vier äußersten Elektronen an der Bindung teilnehmen („genäherte p-s-Entartung“, q-Valenz). Das Kohlenmonoxyd CO ist das wichtigste Beispiel für einen Verbindungstyp, bei welchem nur zwei Elektronen der äußeren Hülle eine Bindung eingehen, während die anderen unbeteiligt bleiben.

Die zuerst von NEF¹ gegebene Formel mit „zweiwertigem“ Kohlenstoff läßt sich als Elektronenformel folgendermaßen (I) schreiben:



Formel I zeigt am C-Atom eine Oktettlücke, während am O-Atom wie immer einsame Elektronenpaare auftreten. Es wurde daher von LANGMUIR² vermutet, daß eines der einsamen Elektronenpaare des Sauerstoffs in der Oktettlücke am C unter elektromerer Verschiebung eingreift. Man kommt so zu der Formel II.



Sie stellt ein „Oxonium-carbeniat“ dar. Dabei kommt sehr deutlich die *Isosterie mit dem Stickstoffmolekül* (III) zum Ausdruck. Gegen diese Formel wurden Bedenken geäußert. So zeigt das CO kein endliches Dipolmoment³, während II ein endliches Moment besitzen sollte. Hier liegt aber ein Mißverständnis vor: Wenn auch eines der Elektronenpaare des Sauerstoffs in die C-Oktettlücke elektromer hineingezogen ist, so ist doch die Elektronenaffinität des Sauerstoffs erheblich größer als die des Kohlenstoffs. Alle drei Elektronenpaare zwischen C und O in der Formel II gehören mehr zum O- als zum C-Atom infolge dieser *induktiven* Kräfte. Letztere *kompensieren* demnach die durch elektromere Verschiebung eines O-Elektronenpaares bewirkte „Positivität“ des Sauerstoffatoms⁴. Die beiden Formeln I und II stehen zueinander im Verhältnis der Mesomerie (I \longleftrightarrow II).

Die Ähnlichkeiten und Verschiedenheiten der beiden Isosteren CO und N₂ können hier nur flüchtig gestreift werden. Beide Gase verhalten sich bei der Hydrierung an Metallkontakten ähnlich: CO wird in den Methylalkohol⁵, N₂ in NH₃ übergeführt⁶. Auf die außerordentliche

¹ NEF: Am. Soc. **26**, 1549 (1904) — A. **270**, 267 (1892); **287**, 265 (1895).

² LANGMUIR: Am. Soc. **41**, 1543 (1919). — Ferner LEWIS: Valenz and the Structure of Atoms and Molecules. New York 1923, S. 127.

³ NEW, R. S. A., u. E. L. SUTTON: Soc. **1932**, 1415.

⁴ Nach F. ARNDT: Privatmitteilung von B. EISTERT.

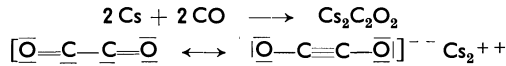
⁵ FISCHER, F.: B. **56**, 2438 (1923).

⁶ FRANKENBURGER, W.: Z. El.Ch. **39**, 269 (1933).

technische Bedeutung dieser Hydrierungen wie auch auf die Wassergasbildung sei hier nur hingewiesen.

Ein unterschiedliches Verhalten beider Isoosterer kommt in der Bildung flüchtiger Metallverbindungen zum Ausdruck. Während N_2 mit Metallen keine flüchtigen Additionsverbindungen bildet, entstehen mit CO die sog. *Metallcarbonyle*¹. Der hier zutage tretende Unterschied beruht zweifellos auf der Symmetrie von N_2 , während das an sich dipollose CO polarisierbar ist.

Mit *Alkalimetallen* kann das CO noch in anderer Weise reagieren. So entstehen unter Reduktion (Elektronenaufnahme) dimere „Metalladdukte“²:

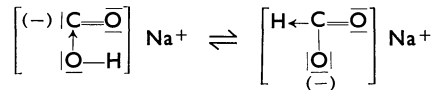


deren Hydrolyse zum Glyoxal $\begin{matrix} H \\ \diagup \\ O=C-C \\ \diagdown \\ O \end{matrix}$ führt.

Eine Dimerisation bei gleichbleibender Oxydationsstufe zu $O=C=C=O$ ist bisher nicht gelungen.

Auch mit *aromatischen Kohlenwasserstoffen* läßt sich das CO in Reaktion bringen (GATTERMANNsche Synthese), wobei allerdings die Anwesenheit von HCl und $AlCl_3$ erforderlich ist (intermediäre Bildung von $[\overset{(+)}{H}\leftarrow C\equiv O] \longleftrightarrow H\leftarrow C\equiv \overset{(+)}{O}] + [AlCl_4]^-$). Die anschließende Reaktion mit dem aromatischen Kohlenwasserstoff erfolgt dann wie üblich nach dem kationiden Substitutionsmechanismus³.

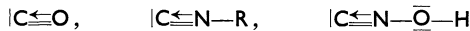
Die *Hydratisierung* des CO gelingt nicht direkt, sondern auf dem Umweg über eine OH^- -Addition. Es bildet sich das Formiat:



Das Tautomeriegleichgewicht liegt ganz auf der rechten Seite der Gleichung.

Sehr wichtig ist ferner die Reaktion des CO mit Cl_2 an aktiver Kohle im Licht oder bei höherer Temperatur zu *Phosgen*. Hier dürfte die Reaktion über eine Anordnung mit entkoppelten Elektronen („atomarer“ Reaktionsmechanismus) ihren Weg nehmen.

Zu den Verbindungen mit „stöchiometrisch zweiwertigem“ Kohlenstoff gehören neben dem Kohlenmonoxyd die *Isonitrile* und die *Knallsäure*. Die Elektronenformeln dieser Verbindungen lassen sich analog zu der des CO aufstellen:



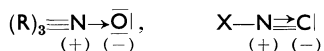
Die O- und N-Atome (also die dem C benachbarten Atome) treten als Elektronenspender (Donator), das C-Atom als Elektronenacceptor

¹ Vgl. besonders HIEBER: Kurzes Ref. Chemiedozenten-Tagung Frankfurt 1939. Ang. Ch. **52**, 371 (1939). — PEARSON: Nature [London] **131**, 166 (1933).

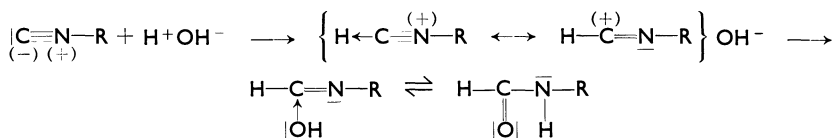
² HACKSPILL u. VAN ALTNEA: C. **1938 II**, 2908.

³ Vgl. auch die FRIEDEL-CRAFTSSchen Synthesen an KW.-Stoffen: HOPFF, H.: B. **64**, 2739 (1931); **65**, 482 (1932). — HOPFF, H., C. D. NENITZESCU, D. A. ISACSCU u. I. P. CANTUNIARI: B. **69**, 2244 (1936).

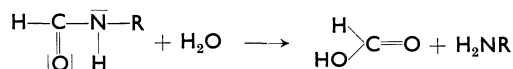
auf. Daß ein N-Atom als Donator wirken kann, ist schon früher verschiedentlich, z. B. bei der Besprechung der Aminoxyde, erwähnt worden¹. In den Aminoxyden tritt aber der Sauerstoff als Acceptor in Erscheinung, während bei den Verbindungen des „zweiwertigen“ Kohlenstoffs das C-Atom selbst ein Elektronenpaar aufnimmt.



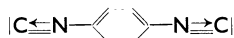
Atome, die ein einsames Elektronenpaar besitzen, zeichnen sich durch die leichte Aufnahmefähigkeit von Protonen oder Kationen aus. Daher wird man aus der Elektronenformel der Isonitrile auf ein entsprechendes Verhalten dieser Stoffe schließen können. Durch einen solchen Additionsvorgang entsteht ein mesomeriefähiges Kation, dessen Elektronenanzordnung nach der Seite eines Carbeniumkations ausweicht, an dem sich weiterhin Reaktionen vollziehen können, nun aber mit Anionen. So tritt uns der „zweiwertige“ Kohlenstoff in seinen Verbindungen sowohl als Elektronenspender, infolge seines einsamen Elektronenpaares, wie auch als Acceptor (Carbeniumkation) beim Aufbrechen der CN-Bindung entgegen. Daraus folgt, daß der „zweiwertige“ Kohlenstoff in diesen Verbindungen das Angriffszentrum der sehr reaktionsfreudigen Verbindungen darstellt, deren chemisches Verhalten an das der ungesättigten Stoffe erinnert, z. B.:



Die weitere Verseifung aller dieser Verbindungen führt daher *stets* zu Ameisensäure und einem primären Amin:



Hinweise für diese Elektronenformulierung der Verbindungen mit „stöchiometrisch zweiwertigem“ Kohlenstoff lassen sich durch Anwendung physikalischer Methoden, z. B. Bestimmung des Parachors², der Bildungswärmen³, der Ramanspektren⁴ und der Dipolmessungen⁵ erbringen. So ist z. B. das Dipolmoment des p,p'-Phenylen-di-isocyanids gleich Null, was nur mit einem geradlinigen gestreckten Molekül vereinbar ist:



Das einsame Elektronenpaar am C-Atom der Isonitrile gibt sich auch durch die Bildung von Komplexverbindungen zu erkennen, in denen

¹ Vgl. S. 84.

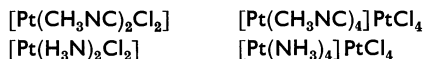
² LINDEMANN, H., u. L. WIEGREBE: B. **63**, 1650 (1930).

³ KHARASCH, M. S.: J. Res. nat. Bur. Standards **2**, 410 (1929). — HAMMICK, NEW, SIDGWICK u. SUTTON: Soc. **1930**, 1876.

⁴ DADIEU, A.: B. **64**, 358 (1931).

⁵ NEW, R. S. A., u. L. E. SUTTON: Soc. **1932**, 1415.

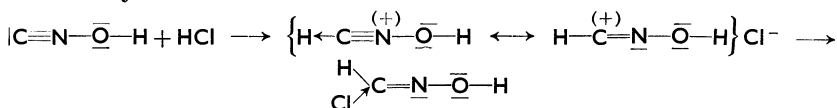
die $[\text{C}\equiv\text{N}]$ -Gruppe die gleichen Funktionen wie die NH_3 -Gruppe übernommen hat¹:



Alle Verbindungen mit „zweiwertigem“ Kohlenstoff zeichnen sich durch besondere Giftigkeit aus. Es besteht daher die Möglichkeit, daß die Giftwirkung der *Blausäure* von der Anwesenheit der Form mit „zweiwertigem“ Kohlenstoff herrührt (vgl. Kap. III, S. 220).

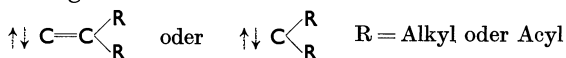
Von den *Reaktionen der Carbylamine*² ist bereits ihre charakteristische Verseifung zu Ameisensäure und primären Aminen erwähnt worden. Das einsame C-Elektronenpaar veranlaßt ferner die Aufnahme von O, S oder Cl_2 unter Bildung von Isocyanaten, Senfölen und im Falle des CO von Phosgen.

Auch HCl wird am C-Atom addiert, wobei z. B. aus der Knallsäure das Formylchlorid-Oxim entsteht:



Die Knallsäure selbst läßt sich nicht in Substanz darstellen, da sie leicht in polymere Verbindungen verschiedener Art übergeht. Dagegen sind ihre explosiblen Schwermetallsalze von erheblicher Bedeutung. Die leichte Wandelbarkeit der Knallsäure und ihrer Derivate hat die Untersuchungen sehr erschwert, die von H. WIELAND³ in meisterhafter Weise durchgeführt wurden und zu einem klaren Bild dieser interessanten Verbindungen geführt haben.

Der „stöchiometrisch zweiwertige“ Kohlenstoff ist bis jetzt nur in Verbindungen des Kohlenstoffs mit O (nur am CO!) und N bekannt geworden. Wieder ist es vor allem das Stickstoffatom, dessen Elektronenhülle dem C-Atom zur Stabilisierung in der „zweiwertigen“ Form verhilft. Verbindungen der Art



mit zwei „freien Valenzen“ am C-Atom sind unbekannt. Auch die Existenz von Kohlenoxydacetalen $\text{C}(\text{OR})_2$ ist widerlegt worden⁴.

Abschließend seien für die einfache, doppelte und dreifache Atombindung die *Atomradien verschiedener Elemente* nach L. PAULING⁵ wiedergegeben. Die aus der Tabelle folgenden Summen zweier Atomradien entsprechen den betreffenden Atomaabständen in Molekülen, deren Bindungen nicht durch mesomeriefähige Gruppen beeinflusst sind.

¹ HOFMANN, K. A., u. G. BUGGE: B. **40**, 1774 (1907). — TSCHUGAEFF, L., u. P. TEEARU: B. **47**, 570 (1914).

² Bei höheren Temperaturen stabilisieren sich viele Isonitrile durch Umlagerung in die entsprechenden Nitrile.

³ WIELAND, H.: Die Knallsäure. Slg. chem. u. techn.-chem. Vorträge **14**, 385. Stuttgart: Verlag Enke 1909.

⁴ ADICKES, F.: B. **69**, 654 (1936).

⁵ The Nature of the Chemical Bond. Ithaca N. Y. Cornell Univ. Press 1939. Ferner in Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe, S. 210 u. 214. Wien: Verlag Julius Springer 1939.

Tabelle 11.

	C	N	O	F	H
<i>Einfache Bindung</i>	0,771 Å	0,70 Å	0,65 Å	0,64 Å	0,30 Å
<i>Doppelbindung</i>	0,665 „	0,60 „	0,55 „	0,54 „	
<i>Dreifachbindung</i>	0,602 „	0,55 „	0,50 „		
	Si	P	S	Cl	
<i>Einfache Bindung</i>	1,17 Å	1,10 Å	1,04 Å	0,99 Å	
<i>Doppelbindung</i>	1,07 „	1,00 „	0,94 „	0,89 „	
<i>Dreifachbindung</i>	1,00 „	0,93 „			
	Ge	As	Se	Br	
<i>Einfache Bindung</i>	1,22 Å	1,21 Å	1,17 Å	1,14 Å	
	Sn	Sb	Te	J	
<i>Einfache Bindung</i>	1,40 Å	1,41 Å	1,37 Å	1,33 Å	

Für die VAN DER WAALSSchen Atomradien, die eine Berechnung der Entfernung sich berührender, aber nicht gebundener Atome gestatten, gibt L. PAULING¹ folgende Werte:

Tabelle 12. VAN DER WAALSSche Atomradien.

N	1,5 Å ²	H	1,0—1,2 Å	F	1,35 Å
P	1,9 „	O	1,40 Å ²	Cl	1,80 „
As	2,0 „	S	1,85 „	Br	1,95 „
Sb	2,2 „	Se	2,00 „	J	2,15 „
		Te	2,20 „		

Tabelle 13. Atomabstände in konjugierten Systemen.

C—C-Einfachbindung zwischen Doppelbindungen oder Benzolringen:	
Butadien	1,46±0,03 Å
Stilben	1,44±0,02 „
p-Terphenyl	1,46±0,03 „
C—C-Einfachbindung zwischen einem Benzolring und einer dreifachen Bindung:	
Tolan	1,40±0,02 „
C—C-Einfachbindung zwischen zwei Dreifachbindungen:	
Diacetylen	1,36±0,03 „
Dimethyldiacetylen	1,38±0,03 „
C—C-Einfachbindung, endständig zu einer Dreifachbindung:	
Methylacetylen	1,46±0,02 „
Dimethyldiacetylen	1,47±0,02 „
Acetonitril	1,49±0,03 „
C—C-Bindung im Benzolring	1,39 Å

¹ PAULING, L.: Zit. S. 256.

² Für O—H←O- bzw. N—H←O-Brücken sind kürzere Abstände einzusetzen, im ersteren Fall 2,5—2,8 Å, im letzteren ungefähr 2,7—3,0 Å.

Die folgende Kurve stellt eine empirische Beziehung zwischen dem Atomabstand und dem Charakter von Bindungen dar, die durch Mesomerie einer C—C-Einfach- und C=C-Doppelbindung beeinflusst sind.

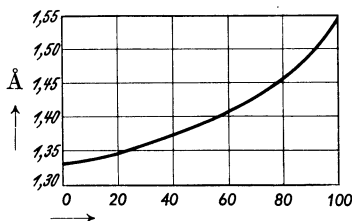


Abb. 34. Entnommen aus L. PAULING: Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe. Bd. III. Wien: Verlag Julius Springer 1939.

Die Kurve beruht auf den Versuchsergebnissen für Äthylen (1,33 Å), Benzol (1,39 Å), Graphit (1,42 Å) und Diamant (1,54 Å). Vgl. hierzu die Ausführungen auf S. 125, Kap. II.

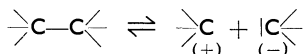
Gehalt an C—C Einfachbindung in %.

IV. Freie Radikale.

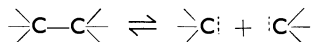
A. Theoretische Vorstellungen.

1. Begriffsbestimmung.

Eine einfache Kohlenstoffatombindung kann, wie wir früher gesehen haben, im Grenzfall bis zu den entsprechenden Ionen polarisiert werden:



Weiterhin ist grundsätzlich noch die andere Zerfallsmöglichkeit einer einfachen C—C-Atombindung gegeben, bei der das bindende Elektronenpaar in Einzelelektronen aufgelöst an den beiden Atomen erscheint:



Das entstehende Zerfallsprodukt bleibt in diesem Fall elektroneutral, der Kohlenstoff ist dreiwertig. Im Gegensatz zu den obigen Molekülbruchstücken enthält hier jedes C-Atom ein einsames und daher auch magnetisch nicht kompensiertes Einzelelektron, als dessen Folge *Paramagnetismus* auftritt.

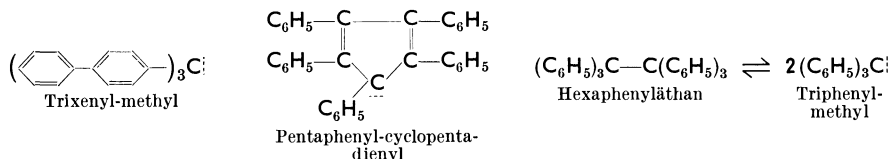
Solche durch magnetisch nicht kompensierte Einzelelektronen und infolgedessen durch Paramagnetismus ausgezeichneten Verbindungen sind die sogenannten „freien Radikale“ der organischen Chemie¹:

In diesen Stoffen ist demnach der Kohlenstoff nur noch mit drei Liganden verbunden. Das Prinzip von der konstanten „stöchiometrischen Vierwertigkeit“ des Kohlenstoffs erfährt damit eine wichtige Einschränkung. Bis zum Jahre 1900 waren alle Versuche, Verbindungen mit stöchiometrisch dreiwertigem Kohlenstoff herzustellen, völlig ergebnislos verlaufen. Man nahm daher an, daß solche Verbindungen grundsätzlich nicht existenzfähig seien. Wo sie vielleicht intermediär

¹ Zusammenfassende ältere Darstellung: WALDEN, P.: Chemie der freien Radikale. Leipzig: Verlag Hirzel 1924. Das experimentelle Material ist von L. ANSCHÜTZ in RICHTER-ANSCHÜTZ, Lehrbuch der Kohlenstoffverbindungen, Leipzig: Akad. Verlagsges. 1935, zusammengestellt worden. Siehe auch das 4. Kap. in Theoretische Grundlagen der organischen Chemie in W. HÜCKEL, Bd. I. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1934. — Ferner B. EISTERT: Mesomerie und Tautomerie. Stuttgart: Verlag Ferd. Enke 1938. — Über den Paramagnetismus freier Radikale vgl. den folgenden Abschnitt.

auftreten, sättigen sich die „freien Valenzen“ sofort unter Erhalt der „Vierwertigkeit“ des Kohlenstoffs paarweise miteinander ab.

Es ist daher verständlich, daß man die Entdeckung des ersten wirklich freien Radikals dem Zufall verdankt. M. GOMBERG¹ versuchte in Verfolg seiner Arbeiten über die Synthese vollständig phenylierter Derivate der Paraffine nach der geglückten Darstellung des Tetraphenylmethans auch das Hexaphenyläthan zu gewinnen. Bei der Umsetzung von Triphenylchlormethan mit molekularem Silber entstand aber nicht das Äthanderivat, sondern eine sauerstoffhaltige Verbindung, wie man später feststellte, das Triphenylmethylperoxyd. Es ließ sich nun zeigen, daß der intermediär entstehende Kohlenwasserstoff durch den Luftsauerstoff oxydiert worden war; denn beim Arbeiten unter Sauerstoffabschluß entstand eine gelb gefärbte Lösung, die einen höchst reaktionsfähigen Kohlenwasserstoff enthielt. Das erste freie Radikal war damit im *Triphenylmethyl* entdeckt worden². Freilich dauerte es noch eine geraume Zeit, in der manche Irr- und Nebenwege gegangen werden mußten, bis die Formulierung als freies Radikal in allen Einzelheiten gesichert war und sich allgemeine Anerkennung erungen hatte. Durch die in der Folgezeit anschließenden Arbeiten, insbesondere von W. SCHLENK³ und seinen Mitarbeitern, gelangte man zu der Erkenntnis, daß immer dann freie Radikale vom Typ des Triphenylmethyls auftreten, wenn das „stöchiometrisch dreiwertige C-Atom“ mit aromatischen oder ungesättigten Substituenten „belastet“ ist. So sind z. B. das *Tribiphenylmethyl* (auch kürzer *Trixenylmethyl* genannt) sowie das *Pentaphenylcyclopentadienyl*⁴ völlig freie Radikale, während das feste Hexaphenyläthan kein Radikal darstellt, und auch in seiner 7,1proz. benzolischen Lösung bei Zimmertemperatur nur wenige Prozent (2,1!) des freien Radikals Trityl vorhanden sind⁵. Zufuhr von Energie in Form von Wärme erhöht die Zerfallstendenz, so daß sich in diesem temperaturabhängigen Zerfallsgleichgewicht bei 80° schon ~25% freies Radikal befinden. Andere, nicht aromatisch substituierte Äthane zeigen nur eine äußerst geringe Zerfallsneigung. Erst unter besonderen Bedingungen, nämlich durch thermische Zersetzung von $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ im Vakuum von ~2 mm ist der Nachweis der vorübergehenden Existenz von freiem *Methyl* gelungen, das eine äußerst kurze Lebensdauer von wenigen tausendstel Sekunden aufweist und sich sofort zu Äthan dimerisiert⁶.



¹ GOMBERG, M.: B. **33**, 3150 (1900); zusammenfassende Darstellung. Chem. Rev. **1**, 91 (1924).

² GOMBERG, M.: B. **34**, 2731 (1901); **37**, 2037 (1904). Molekulargewichtsbestimmung in schmelzendem Naphthalin. — Ferner H. WIELAND: B. **42**, 3029 (1909).

³ SCHLENK, W.: A. **372**, 1 (1910) u. **394**, 180 (1912) — B. **46**, 1475 (1913).

⁴ ZIEGLER: A. **445**, 266 (1925). ⁵ Vgl. S. 260.

⁶ PANETH u. HOFEDITZ: B. **62**, 1335 (1929); **64**, 2702, 2708 (1931).

Alle diese experimentellen Erfahrungen, von denen nur wenige hier wiedergegeben sind, führten zu der Vorstellung, daß erst durch geeignete „Belastung“ der mittleren Äthan-C—C-Atome mit großen aromatischen Resten die Bindung zwischen diesen ausreichend geschwächt werden kann. Man nahm daher an, daß die „Valenzbeanspruchung“ der aromatischen oder ungesättigten Reste den mittleren Äthan-C—C-Atomen so viel „Valenzkraft“ raubt, daß nicht mehr genügend Affinität für den gegenseitigen Zusammenhalt der C-Atome zur Verfügung steht.

Abgesehen davon, daß im Gegensatz zu dieser Anschauung das Tetraphenylmethan eine sehr beständige Verbindung ist, fand SCHLENK¹ selbst im *Pentaphenyläthyl* $(C_6H_5)_3C-C(C_6H_5)_2$ eine Substanz, deren Existenzfähigkeit im Widerspruch mit der obengenannten Hypothese der Valenzbeanspruchung steht. Immerhin ist nicht zu leugnen, daß diese an J. THIELES Vorstellungen vom Wesen der „Valenz“ anknüpfende Hypothese den Anreiz zu zahlreichen Versuchen gegeben hat und, wenn sie sich in der Folge auch als nicht haltbar erwies, so doch der Förderung unserer Kenntnisse der freien Radikale sehr dienlich war.

2. Ursache der Stabilität.

Die Mesomerielehre und die neue Quantentheorie geben folgende Erklärung für die *Ursache der Stabilität freier Radikale*.

Die Bindungsenergie einer normalen einfachen C—C-Bindung, etwa im Äthan, beträgt 72,6 Cal². Nimmt man an, daß die Trennungsarbeit etwa ebenso groß ist, so muß zur Stabilisierung des freien Radikals ein entsprechend großer Energiegewinn bei der Radikalbildung auftreten.

Betrachten wir den klassischen Vertreter der freien Radikale, das *Triphenylmethyl*. Die Besonderheit dieses Falles liegt darin, daß sich in einer Lösung des Hexaphenyläthans ein *Gleichgewicht zwischen Äthanderivat und dem freien Radikal* ausbildet. Diese Tatsache hat der Erforschung des ersten freien Radikals anfänglich beträchtliche Schwierigkeiten bereitet. Für das Vorhandensein eines solchen Gleichgewichts spricht der berühmte SCHMIDLINSche Versuch³. Löst man das feste Hexaphenyläthan etwa in Benzol vorsichtig unter Luftabschluß auf, so erhält man bei Anwendung von sehr reiner Substanz zunächst eine farblose Lösung. Sie färbt sich schnell hellgelb, wird bei Luftzutritt entfärbt, beim Stehenlassen kehrt die gelbe Farbe erneut wieder usw., bis alles Äthan-Derivat verbraucht ist. Das durch den Sauerstoff als Peroxyd abgefangene Radikal bildet sich infolge der Einstellung des Gleichgewichts zwischen dimerem und monomerem

¹ SCHLENK, W., u. MARK: B. 55, 2285 (1922).

² HÜCKEL, E.: Z. El. Ch. 43, 827 (1937). — Nach I. I. FOX und A. E. MARTIN (Soc. 1938, 2106) beträgt die Spaltungswärme einer C—C-Bindung in Kohlenwasserstoffen 71,8 Cal, im Diamanten 75 Cal. — EUCKEN [Lehrbuch der chem. Physik. 2. Aufl., 1 (1938), Akad. Verlagsges. Leipzig] gibt für die erstgenannte Wärmetönung 71 Cal an. — Für die C=C-Bindung eines Olefins geben FOX und MARTIN den Wert 125,1 Cal, für Acetylen 161 Cal und für die C—H-Bindung in KW-Stoffen 93,6 Cal an.

³ SCHMIDLIN: B. 41, 2471 (1908).

Stoff bis zum vollständigen Verbrauch an Hexaphenyläthan immer wieder nach.



Das Vorhandensein eines Gleichgewichts kann man auch durch die Ungültigkeit des BEERSchen Gesetzes in Radikallösungen erkennen. Im allgemeinen wird die Zahl gefärbter Teilchen bei der Verdünnung nicht geändert. Im Gegensatz hierzu vertieft sich die Farbe von Radikallösungen beim Verdünnen und zeigt somit das Vorliegen eines Gleichgewichts zwischen Äthan und Spaltprodukt an, das beim Verdünnen zugunsten des farbigen Radikals verschoben wird. Untersucht man mit Hilfe optischer¹ oder magnetischer² Methoden diesen Spaltungsgrad in Abhängigkeit von der Temperatur, so kann man nach

$$K = \frac{4\alpha^2}{(1-\alpha)v} \quad \text{und} \quad Q = -\frac{R \cdot T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_2}{K_1}$$

die *Dissoziationswärme* Q des Hexaphenyläthans ermitteln. Man findet so übereinstimmend nach beiden Methoden einen Wert von rund 11 Cal pro Mol. Um von der *Dissoziationswärme* zur *Dissoziationsenergie* zu gelangen, müssen noch rund 2 Cal³ von dem Wert 11 Cal abgezogen werden, so daß man ~ 9 Cal als Wert für die gesuchte Dissoziationsenergie erhält. Das heißt: Beim Hexaphenyläthan ist die normalerweise 72 Cal betragende Trennungsarbeit eine C—C-Einfachbindung nur noch etwa 9 Cal groß. Der das Radikal stabilisierende Energiegewinn beträgt demnach $72 - 9 = 63$ Cal.

K. ZIEGLER⁴ hat weiterhin durch eine kinetische Untersuchung die Zerfallsgeschwindigkeit des Hexaphenyläthans in 2 Trityl in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Aus

$$K = \alpha \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad \text{und} \quad -E = \frac{R \cdot T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_2}{K_1}$$

läßt sich die *Aktivierungsenergie* des Hexaphenyläthanzerfalls zu 19 Cal bestimmen. Da die Dissoziationswärme nur 11 Cal beträgt, enthält das Hexaphenyläthan im Augenblick des Zerfalls etwas mehr Energie als sich später in 2 Molekülen Trityl wiederfindet. Die Verhältnisse werden durch das nebenstehende Bild übersichtlich dargestellt.

In den rund 4 Cal, die in der Dissoziationswärme gegenüber der Aktivierungsenergie fehlen, muß man den Ausdruck für eine sekundäre Stabilisierung des primär beim Äthanzerfall gebildeten Molekülbruchstückes sehen.

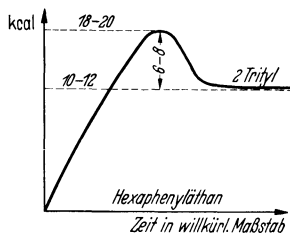


Abb. 35. Energieschema des Hexaphenyläthanzerfalls nach K. ZIEGLER: A. 504, 148 (1933).

¹ ZIEGLER, K.: A. 479, 116 (1930). — GOLDSCHMIDT, ST.: A. 473, 137 (1929).

² MÜLLER, E., u. I. MÜLLER-RODLOFF: A. 521, 89 (1935). — WOOSTER, Ch. B.: Am. Soc. 58, 2156 (1936).

³ Vgl. HÜCKEL, E.: Z. El.Ch. 43, 827 (1937).

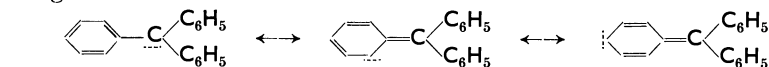
⁴ ZIEGLER, K., L. EWALD u. Ph. ORTH: A. 479, 277 (1930). — ZIEGLER, K., Ph. ORTH u. K. WEBER: A. 504, 131 (1933).

Woher kommt nun dieser große Energiegewinn beim Zerfall des Äthans in seine freien Radikale? Nach den quantentheoretischen Überlegungen von L. PAULING, E. HÜCKEL¹ u. a. tritt durch den Einbau des Einzelektrons in die große gemeinsame π -Elektronenwolke des aromatischen Systems ein so beträchtlicher Gewinn an Energie auf, daß dieser größenordnungsmäßig mit der zur Spaltung einer normalen C—C-Bindung erforderlichen Energie vergleichbar wird. Das heißt also, die zur Trennung einer normalen C—C-Bindung notwendige Energie wird zum überwiegenden Teil durch die mögliche Mesomerie des Gesamtsystems des Radikals geliefert. So wird die Trennung einer einfachen C—C-Bindung und die Stabilisierung des freien Radikals erreicht.

Bei der Spaltung des Hexaphenyläthans in zwei Triphenylmethylradikale wird die „Abriegelung“ der drei Phenylkerne untereinander aufgehoben. Das Elektron, das bisher als Elektron erster Art an der C—C-Bindung teilnahm, wird nun zu einem solchen zweiter Art und stellt die Mesomerie der bis dahin voneinander abgeriegelten Phenylkerne her. Dieser Gewinn an Mesomerieenergie (von E. HÜCKEL als Sonderanteil der Energie W_s , von L. PAULING als „resonance energy“ bezeichnet) wird im Falle des Trityls von E. HÜCKEL zu 64,6 Cal abgeschätzt.

Somit bleibt für die Spaltungsenergie der mittleren Äthan C—C-Bindung ein Betrag von $72,6 - 64,6 = 8$ Cal übrig, während aus den Versuchsergebnissen von ZIEGLER und MÜLLER der Wert von 9 bis 10 Cal folgt. Die Übereinstimmung ist angesichts der Tatsache, daß es sich bei dem berechneten Wert um ein Näherungsverfahren handelt und die Bindungsenergie nicht völlig gleich der Spaltungsarbeit ist, als sehr gut zu bezeichnen. Die Unterschiede zwischen Bindungsenergie und Spaltungsarbeit stammen daher, daß die Energie sich bei mesomeriefähigen Spaltstücken in verschiedenen Anteilen findet, die bei Spaltung und Wiedervereinigung verschieden groß sind². Selbstverständlich muß die Gesamtbilanz der Energie in beiden Fällen gleich sein. So ist z. B. denkbar, daß der durch Mesomerie entstehende Energiegewinn bei einem Teil des Radikals vom Lösungsmittel aufgenommen wird und daher diese Energie nicht mehr völlig für die Energiebilanz der Spaltung zur Verfügung steht. Umgekehrt treten bei der Vereinigung energiearme, mesomere Radikale aneinander heran, so daß sich die gesamte Energiebilanz erst an Ort und Stelle des betrachteten Geschehens entscheidet.

Die durch das einsame Elektron im Trityl hervorgebrachte *Mesomerie* (odd electron resonance) läßt sich durch folgende Grenzanordnungen veranschaulichen³:



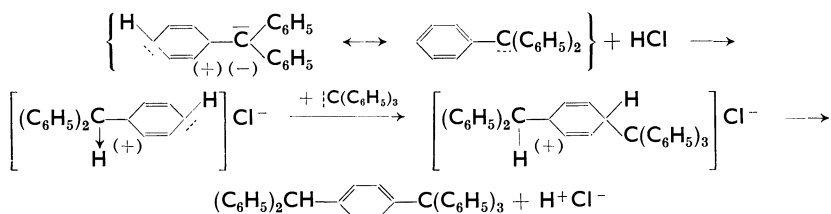
¹ PAULING, L., E. HÜCKEL u. a.: Z. El.Ch. **43**, 827 (1937), dort Schrifttumsangabe. — Über die Elektronenaffinität freier Radikale siehe H. E. BENT u. N. B. KEEVIL: Am. Soc. **58**, 1228, 1367 (1936); **59**, 2404 (1937); **60**, 193 (1938).

² Privatmitt. von EISTERT.

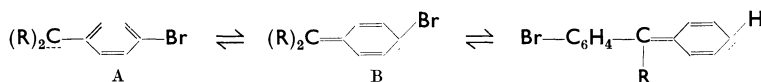
³ Vgl. hierzu C. K. INGOLD: Annu. Rep. Progr. Chem. **25**, 154 (1928) — „General Discussion of Free Radicals“. Trans. Faraday Soc. **30** (1934).

Auch die als C_6H_5 geschriebenen Phenylkerne können sich in gleicher Weise an der Mesomerie beteiligen. Die Vielzahl dieser möglichen Grenzanordnungen bringt zum Ausdruck, daß das Einzelelektron nicht einem bestimmten C-Atom, wie etwa im freien Methyl CH_3 , zuzuordnen ist, sondern daß es sich auf das ganze mesomeriefähige System verteilt. Als eine Folge dieser Mesomerie wird bei der Spaltung des Äthanderivates in freie Radikale die tetraedrische Lagerung der Liganden um das Äthan-C-Atom zugunsten der ebenen Anordnung aufgegeben. (Über die Beziehungen zwischen räumlicher Lagerung und Mesomerie s. Kap. V, S. 314.)

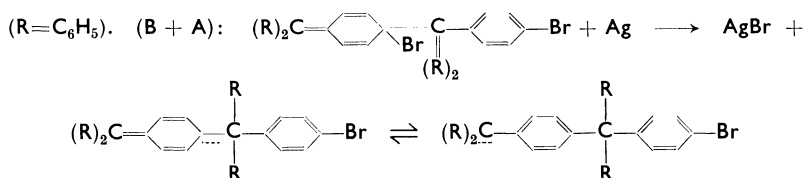
Mit Hilfe dieser Mesomerievorstellung freier Radikale kann man Versuche widerspruchsfrei erklären, deren Deutung früher nicht sicher gelang. Es sind dies z. B. die unter der Wirkung von HCl erfolgende *Isomerisierung des Trityls* zu p-Benzhydryltetraphenylmethan¹,



sowie die Beobachtung von GOMBERG, daß molekulares Silber dem p-Bromphenyl-diphenyl-chlormethan nicht nur das Methan-Chloratom entzieht, sondern bei längerer Einwirkung auch das Brom unter Bildung eines „Radikals zweiter Ordnung“ herausgenommen wird. GOMBERG² und BLICKE nahmen zur Erklärung dieser Tatsache das Vorhandensein eines „dynamischen Gleichgewichts“ zwischen der normalen Benzol- und einer chinoiden Struktur an:



Das „Radikal zweiter Ordnung“ muß die doppelte Molekülgröße haben, da es nur die Hälfte der Sauerstoffmenge absorbiert, die das Radikal „erster Ordnung“ aufnimmt.

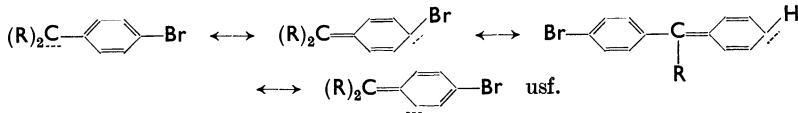


Auch gewisse Unterschiede zwischen Spaltungsgrad und Farbintensität bei der Verdünnung von Radikallösungen wurden im Sinne der Annahme eines stofflichen Tautomeriegleichgewichts zwischen farbloser Benzol-

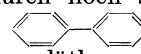
¹ TSCHITSCHIBABIN: B. **37**, 4708 (1904).

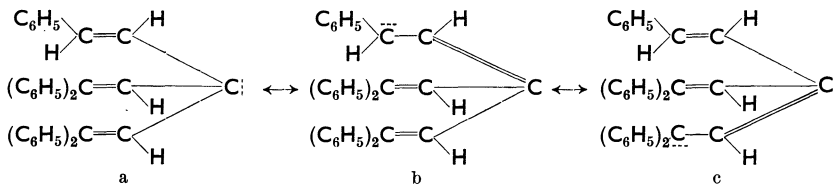
² GOMBERG, M.: Am. Soc. **45**, 1765 (1923). — Vgl. auch GOMBERG u. SULLIVAN: Am. Soc. **44**, 1833 (1922).

und gefärbter chinoider Form erklärt. Die meisten Forscher lehnten die Annahme einer stofflichen Tautomerie ab oder nahmen, wie P. WALDEN¹, störende Einflüsse der Solvation an. In Wirklichkeit handelt es sich hier nicht um das Vorliegen stofflich verschiedener Verbindungen, sondern nur um eine Elektronenverschiebung, die zu chinoiden, mesomeren Grenzanordnungen führen kann.



Damit lassen sich diese Beobachtungen zwanglos durch die Mesomerielehre in das allgemeine Bild von dem Bindungszustand des Kohlenstoffs in freien Radikalen einordnen.

Die *Anwendung der Mesomerievorstellung auf die Stabilität freier Radikale* zeigt weiterhin, daß z. B. Tetraphenylmethan eine beständige Verbindung sein muß. Wenn man ein Phenyl sich abgespalten denkt, dann tritt ein Gewinn an Mesomerie-Energie nur bei dem Tritylrest auf, nicht aber beim Phenyl. Die „Bindungsbeanspruchung“ wäre daher nur halb so groß wie beim Hexaphenyläthan, das $(C_6H_5)_4C$ ist daher sehr stabil. Andere Verhältnisse treten in Erscheinung, wenn die Phenylkerne im Hexaphenyläthan nacheinander durch noch stärker mesomeriefähige Systeme, wie etwa den Xenylrest  ersetzt werden. Aus dem nur wenig gespaltenen Hexaphenyläthan entsteht so schließlich das völlig monomere Triphenylmethyl. Die von E. HÜCKEL durchgeführte Berechnung ergibt einen Wert für die Spaltungsenergie, der um 2,3 Cal kleiner als der des Hexaphenyläthans einzusetzen ist in grundsätzlicher Übereinstimmung mit dem experimentell ermittelten monomeren Zustand des Radikals. K. ZIEGLER² fand, daß der ebenfalls stark mesomeriefähige Diphenylvinylrest $(C_6H_5)_2C=C-H$ die Spaltungstendenz einer Äthanbindung noch beträchtlicher als ein Phenylrest steigern kann. So ist z. B. das Pentaphenyl-cyclo-pentadienyl zu etwa 100% ein freies Radikal³. Versucht man, mehrere solcher Diphenyl- und Phenylvinylgruppen in ein Äthan einzubauen, so können die verschiedenen Mesomeriemöglichkeiten zu einer anderen Dimerisierung führen⁴, als sie in den Ausgangsäthanen vorliegt, z. B.



¹ WALDEN, P.: *Chemie der freien Radikale*, S. 198ff.

² ZIEGLER, K.: *A.* **434**, 34 (1923).

³ ZIEGLER, K.: *A.* **445**, 266. — MÜLLER, EUGEN, u. I. MÜLLER-RODLOFF: *B.* **69**, 665 (1936).

⁴ WITTIG, G.: *A.* **529**, 142, 162, 167, 175 (1937). — MARVEL, MUELLER u. PEPPEL: *Am. Soc.* **60**, 410 (1938).

Somit ist den Versuchen, derartige Äthanderivate herzustellen, eine durch ihre Mesomerie bedingte Grenze gesetzt. Zeigen diese Radikale keine Assoziationsneigung, dann ist nach WITTIG diejenige Form am stabilsten, in der das Radikalzentrum am stärksten abgeschirmt ist (a). Andernfalls können sich die stabilen, assoziationssträgen Formen über labile, aber assoziationsfreudigere zu den betreffenden Äthanen dimerisieren.

Aus diesen wenigen Beispielen geht hervor, daß sich das bisher vorliegende Tatsachenmaterial sehr gut mit Hilfe der Mesomerielehre deuten läßt, deren quantentheoretische Begründung bei den Radikalen durchgeführt ist. Alle früheren seit der Entdeckung der freien Radikale zur Erklärung ihrer Stabilität in Abhängigkeit von der Konstitution unternommenen Deutungen ließen sich nicht widerspruchsfrei durchführen. Dies ist erst mittels der neueren theoretischen Vorstellungen vom Wesen des Bindungszustandes des Kohlenstoffs möglich geworden. Allerdings dürfen folgende Tatsachen nicht verschwiegen werden:

1. Das quantenmechanische Verfahren stellt nur eine Annäherung dar¹.

2. Stoffe wie das Hexa-m-xenyl-äthan² oder das Hexa-p-cyclohexylphenyläthan³ sind ebenfalls weitgehend in Radikale gespalten. Ferner läßt sich auch ein Einfluß der Größe und der Verzweigung von Alkylgruppen in Hexa-p-alkylphenyläthanen erkennen⁴. Zweifellos ist der räumliche Bau des „Äthans“ von Einfluß auf die Spaltungsarbeit der Radikalbildung. Schließlich ist die Bindungsenergie nicht gleich der Spaltungsarbeit. Vielmehr können hier Substituentenwirkungen (Induktions- und Feldeffekte) eine beträchtliche Rolle spielen.

Wenngleich in Einzelheiten noch gewisse Unklarheiten bestehen, so läßt sich doch sagen, daß die *Radikalbildung* überwiegend *ein Mesomeriephänomen darstellt*. Außer diesem Mesomeriephänomen spielen noch induktive Effekte und die Raumerfüllung der Substituenten eine Rolle. Ihre Bedeutung ist im Einzelfalle noch schwer abzuschätzen⁵.

B. Der Paramagnetismus.

Für die Sicherstellung des Radikalcharakters einer Verbindung hat sich in den letzten Jahren, vor allem durch Arbeiten von E. MÜLLER,

¹ HÜCKEL, E.: Z. El.Ch. **43**, 827 (1937).

² Eine 2,5proz. benzolische Lösung zeigt bei 25° ∼ 60% Dissoziation. MARVEL, C. S., E. GINSBERG u. M. B. MUELLER: Am. Soc. **61**, 77 (1939). — Nach C. S. MARVEL, M. B. MUELLER u. E. GINSBERG zeigt das Di-m-biphenyl-tetra-phenyläthan magnetischen Messungen zufolge in 3,6proz. benzolischer Lösung bei 25° einen Radikalgehalt von 11—12%, das analoge Di-p-Derivat 13—14%. Die meta-Verknüpfung ist somit nicht von einem Fallen des Spaltungsgrades eines substituierten Äthans begleitet [Am. Soc. **61**, 2008 (1939)].

³ BROWN, I. H., u. MARVEL: Am. Soc. **59**, 1175 (1937).

⁴ ROY, M. F., u. C. S. MARVEL: Am. Soc. **59**, 2622 (1937).

⁵ Über p-Nitro-triphenylmethyl vgl. K. ZIEGLER u. K. BOYE: A. **458**, 248 (1927). — Trityle mit OCH₃- und CH₂ $\begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{matrix}$-Substituenten siehe S. T. BOWDEN u.

Mitarb.: Soc. **1939**, 26, 33, 302, 307, 310, 314. — Einfluß von kondensierten Systemen, z. B. Phenanthren auf die Radikalbildung: EUGEN MÜLLER u. W. KRUCK: B. **71**, 1778 (1938).

J. MÜLLER-RODLOFF und Mitarbeitern¹ das Verhalten dieser Stoffe in einem inhomogenen Magnetfeld bewährt, so daß es angebracht erscheint, hier kurz auf den *Magnetismus freier Radikale* einzugehen.

Jedes Elektron, das sich in einem Atom bewegt, stellt als bewegte elektrische Ladung einen Elementarmagneten dar. Seine Größe hängt neben dem durch Bahnmlauf zustande kommenden Bahnmoment in erster Linie von dem Drall des Elektrons, dem Spinmoment, ab². In den komplizierten organischen Molekülen kompensieren sich im allgemeinen alle vorhandenen magnetischen Momente. Ist aber, wie im Fall des Trityls, ein einsames Elektron vorhanden, so muß sich dieses infolge des nicht abgesättigten Spins und des möglicherweise vorhandenen Bahnmoments als „Elementarmagnet“ bemerkbar machen. Solche Stoffe enthalten daher ein permanentes magnetisches Moment, sie sind paramagnetisch³.

Der experimentell ermittelte Suszeptibilitätswert einer Verbindung setzt sich aus drei Teilen zusammen⁴:

$$\chi_d + \chi_p + \chi_r = \chi_{\text{gef}}.$$

χ_r bezeichnet die wegen ihrer Kleinheit in den allermeisten Fällen zu vernachlässigende magnetische Polarisierbarkeit. χ_d bezeichnet den stets vorhandenen und temperaturunabhängigen Diamagnetismus und χ_p den temperaturabhängigen Paramagnetismus.

Die *diamagnetische Suszeptibilität* verdankt ihre Entstehung einer Störung der Elektronenbahnen durch das außen angelegte Magnetfeld. In den meist kompliziert zusammengesetzten Radikalen muß dieser Wert bei der Bestimmung von χ_p berücksichtigt werden. Es gilt nach der von PASCAL⁵ gefundenen Beziehung für die molekulare Suszeptibilität ($\chi_{\text{Mol}} = \chi_d \cdot \text{Mol.-Gew.}$):

$$\chi_{\text{Mol}} = \Sigma \chi_{\text{Atom}} + \lambda.$$

Die molare Suszeptibilität setzt sich additiv aus den Atomsuszeptibilitäten zusammen, wobei Besonderheiten in der Konstitution der Verbindung wie etwa das Vorhandensein einer C=C- oder C=O-Doppelbindung durch Zufügung eines additiven Gliedes λ Rechnung getragen wird⁶.

¹ MÜLLER, E., I. MÜLLER-RODLOFF u. Mitarb.: Zusammenfassende Darstellung. Ang. Ch. **51**, 657 (1938) — Naturwiss. **25**, 545 (1937).

² Vgl. hierzu VAN VLECK: The Theory of Electric and Magnetic-Susceptibilities. Oxford: University Press 1932. — KLEMM, W.: Magnetochemie. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1936.

³ Vgl. LANGEVIN u. LEWIS: Chem. Rev. **1**, 231 (1924). — TAYLOR u. LEWIS: Proc. nat. Acad. Sci. USA. **11**, 456 (1925).

⁴ SUGDEN, S.: Trans. Faraday Soc. **30**, 18 (1934). — ALLEN, F. L., u. S. SUGDEN: Soc. **1936**, 440.

⁵ Zusammenstellung der Arbeiten von P. PASCAL in Jahrbuch der Radioaktivität u. Elektronik **17**, 184 (1921) in dem Aufsatz von O. v. AUWERS; sowie MÜLLER-POUILLET: Lehrbuch der Physik **4**, O. v. AUWERS, S. 717.

⁶ Vgl. hierzu R. KREMANN u. M. PESTEMER: Zusammenhänge zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution. Dresden u. Leipzig: Th. Steinkopff 1937.

Besser als auf diesem Wege, den man lediglich zur Kontrolle des experimentellen Befundes benutzt, kann man die diamagnetische Suszeptibilität eines Radikals durch Messung der um ein H- oder ein Cl-Atom reicheren Verbindung nach Abzug des PASCALSchen Inkrements für H oder Cl ermitteln.

Die *paramagnetische Suszeptibilität* ist von der diamagnetischen größenordnungsmäßig sowie durch das entgegengesetzte Vorzeichen verschieden. Das äußere Feld versucht die Momentachse möglichst in Richtung des Feldes einzustellen. Dem wirkt die Temperaturbewegung entgegen, so daß der Paramagnetismus *temperaturabhängig* ist, und zwar nach dem von PIERRE CURIE erfahrungsgemäß aufgefundenen Gesetz so, daß

$$\chi_p \cdot T = C$$

gilt (CURIE-Gesetz).

Wenn das CURIE-Gesetz streng erfüllt ist, erhält man aus der von LANGEVIN¹ gegebenen Beziehung

$$\sigma = \sqrt{3RT \cdot \chi_p} \quad (R = \text{Gaskonstante, } T = \text{abs. Temp.})$$

die Möglichkeit, das magnetische Moment pro Mol (σ) zu berechnen. Bildet man σ/β , wo β das BOHRsche Magneton pro Mol, eine theoretisch berechenbare Zahl für die Einheit des magnetischen Moments, darstellt, so erhält man das für die weiteren Überlegungen wichtige magnetische Moment pro Mol (μ_B), ausgedrückt in der Einheit BOHRscher Magnetonen.

Vielfach gilt das CURIE-Gesetz übrigens nicht streng, sondern in einer von WEISS gegebenen Form, die in der Einführung eines Zusatzgliedes Δ , oft auch Θ genannt, besteht:

$$\chi_p(T - \Delta) = C.$$

Der Einheit, dem BOHRschen Magneton, kommt nach der Quantentheorie ein bestimmter berechenbarer Wert zu. Das gesamte magnetische Moment einer Verbindung, also die Anzahl seiner BOHRschen Magnetonen, setzt sich aus den resultierenden Bahn- und Spinnmomenten aller Elektronen zusammen. Ist bei mehratomigen Molekülen infolge innerer Kompensation das resultierende Bahnmoment gleich Null, dann liegt ein sogenannter Σ -Zustand vor. μ_B wird demgemäß nur noch von dem *Spinmoment* S bestimmt. Hierfür liefert die Quantentheorie den Ausdruck $\mu_B = \sqrt{4S(S+1)}$. In allen abgesättigten Molekülen ist $S=0$, somit wird auch $\mu_B=0$, und da $\chi_p = \frac{\beta^2 \mu_B^2}{3RT}$ ist, auch $\chi_p=0$. Dies ist bei allen diamagnetischen Verbindungen der Fall. In freien Radikalen mit *einer* sogenannten „freien Valenz“ eines Atoms, d. h. also mit ungerader Gesamtelektronenzahl, ist aber der Spin eines Elektrons nicht kompensiert. Da $S = 1/2$ ist, wird

$$\mu_B = \sqrt{4 \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1\right)} = \sqrt{3} = 1,73$$

und dementsprechend

$$\chi_p = +1270 \cdot 10^{-6} \quad \text{für } T = 293^\circ.$$

¹ Vgl. hierzu W. KLEMM: Magnetochemie, S. 58: Zit. S. 266.

Daraus folgt, daß beim Vorliegen eines völlig freien Radikals eine paramagnetische Suszeptibilität von $1270 \cdot 10^{-6}$ für $T = 293^\circ$ auftreten muß. Wesentlich verwickelter werden die Verhältnisse aber dann, wenn neben dem Spinmoment noch ein *Bahnmoment* vorliegt (*II*-Zustand). Die rein qualitative Beobachtung des Paramagnetismus eines Stoffes genügt daher keineswegs zur Konstitutionsaufklärung¹. Vielmehr ist es unbedingt erforderlich zu wissen, ob ein Σ - oder *II*-Zustand vorliegt.

Man kann diese Unterscheidung ebenfalls auf magnetischem Wege durchführen, indem man ein bekanntes, sicher völlig monomeres Radikal hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit seines Magnetismus untersucht. Ist der gefundene Δ -Wert $< T$ oder gilt das CURIE-Gesetz streng und wird $\mu_B = 1,73$, so liegt ein Σ -Zustand vor.

Die von E. MÜLLER und I. MÜLLER-RODLOFF und W. BUNGE² ausgeführte Prüfung zahlreicher Radikale ergab den für die Anwendung des Magnetismus in der Radikalchemie sehr wichtigen Befund, daß *in allen bis jetzt untersuchten Fällen aus der organischen Chemie die Verbindungen in einem Σ -Zustand vorliegen.*

Tabelle 14.

Verbindung	Δ	μ_B
Tribiphenylmethyl	-18°	1,75
Pentaphenylcyclopentadienyl	-12°	1,72
α, α -Diphenyl- β -trinitrophenylhydrazyl	-10°	1,74
p, p'-Dianisyl-N-oxyd	-3°	1,71
Porphyrexid	-6°	1,76

Mittels des magnetischen Verfahrens ist zum ersten Male Gelegenheit gegeben, den *Radikalcharakter* von *festen Stoffen* zu bestimmen. Wie aus der obigen Tabelle 14 hervorgeht, sind diese Verbindungen, auch das Tribiphenylmethyl, *sogar im festen Zustand und bei der Temperatur der flüssigen Luft völlig freie Radikale*. Bis jetzt ist keine andere Methode bekanntgeworden, die es erlaubt, über den Radikalcharakter *fester* Stoffe irgendwelche Aussagen zu machen. Die Bedeutung dieser neuen Methode wird besonders bei der Besprechung der Metallketyle (S. 283 ff.) gewürdigt werden.

Durch *Messungen von Radikallösungen* kann man unter Berücksichtigung der Mischungsregel ohne Schwierigkeiten den Gehalt an freiem Radikal ermitteln. Die magnetische Methode ist dabei ebenso wie die optische unabhängig vom Lösungsmittel und im Gegensatz zur osmotischen nicht an die Anwendung bestimmter Temperaturen gebunden. Die Anwendbarkeit des magnetischen Verfahrens zur Bestimmung

¹ Vgl. N. W. TAYLOR u. G. N. LEWIS: Proc. nat. Acad. Sci. USA. **11**, 456 (1925). — SUGDEN, S.: Trans. Faraday Soc. **30**, 18 (1934). — ALLEN, F. L., u. SUGDEN: Soc. **1936**, 440. — GALAVICS, F.: Helv. phys. Acta **6**, 555 (1933). — KATZ, H.: Z. Physik. **87**, 238 (1933). — CAMBI, L., u. L. SZEGÖ: R. Ist. lombardo Sci. Lett. Rend. (2) **66**, 439 (1933).

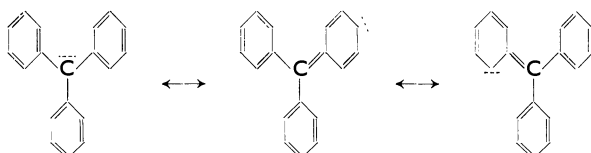
² MÜLLER, E., I. MÜLLER-RODLOFF u. W. BUNGE: A. **520**, 235 (1935).

der Spaltungsgrade in Abhängigkeit von der Temperatur wurde von E. MÜLLER und I. MÜLLER-RODLOFF¹ am Beispiel des Hexaphenyläthans aufgezeigt. Erwähnt sei noch, daß die experimentelle Durchführung der Bestimmung der Suszeptibilität sehr einfach ist. Man stellt mittels einer empfindlichen Mikrowaage die durch das Feld verursachte scheinbare Gewichtsänderung fest, die ein mit der zu untersuchenden Substanz gefülltes Meßröhrchen erfährt, das sich zwischen den Polschuhen eines Magneten befindet. Aus dieser scheinbaren Gewichtsab- oder -zunahme kann man ohne Schwierigkeiten die gesuchte Suszeptibilität ermitteln.

Der Paramagnetismus freier Radikale ist absichtlich eingehend erläutert worden. Einmal besteht eine unbegründete Scheu seitens des Organikers gegen die Anwendung magnetischer Methoden², zum anderen handelt es sich nach unseren heutigen Kenntnissen um die *einzigste Methode*, die ein *sicheres Kriterium* für den *Nachweis des echten Radikalcharakters* liefert. Nicht zum mindesten lassen sich die Ergebnisse auch theoretisch-physikalisch, insbesondere an den C-Radikalen, begründen und bilden so eine Brücke von der organischen Chemie zu der neueren theoretischen Physik.

C. Das reaktive Verhalten³.

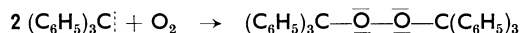
Für das reaktive Verhalten freier Radikale sind nach dem Gesagten die zahlreichen Mesomeriemöglichkeiten des Gesamtsystems maßgebend, von denen im Fall des Triphenylmethyls noch einmal die drei wichtigsten Grenzansordnungen wiedergegeben seien:



Infolge des Vorhandenseins eines einsamen Elektrons reagieren freie Radikale sehr leicht mit den verschiedensten Agenzien. Gerade diese besondere Reaktionsfreudigkeit hat von jeher seit der Entdeckung der Radikale ihre Chemie sehr reizvoll und abwechslungsreich gestaltet, abgesehen von den wichtigen theoretischen Fragen des Bindungszustandes des Kohlenstoffs, die zu einer Lösung aufforderten.

1. Kohlenstoff-Radikale.

Die bekannteste Reaktion freier Radikale ist die *Umsetzung mit Sauerstoff*⁴. Sie führt im Endergebnis zum Peroxyd, z. B.



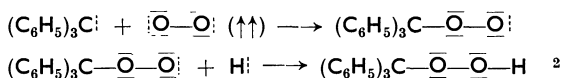
¹ MÜLLER, E., u. I. MÜLLER-RODLOFF: A. **521**, 81 (1935).

² Siehe z. B. das Lehrbuch von W. SCHLENK, S. 599, Mitte.

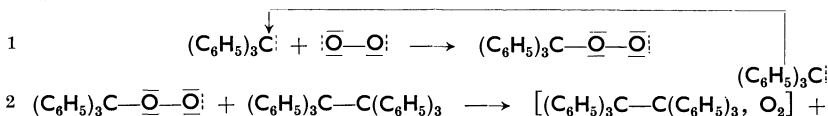
³ Das reaktive Verhalten freier Radikale kann hier recht kurz behandelt werden, da es in Monographien eingehend dargestellt ist.

⁴ GOMBERG, M.: B. **33**, 3154 (1900).

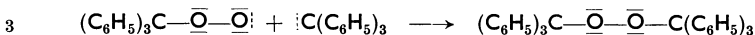
Allerdings erhält man bei der Oxydation des Trityls je nach den Versuchsbedingungen wechselnde, aber nie theoretische Mengen an Peroxyd. K. ZIEGLER¹, der mit seinen Mitarbeitern die *Kinetik der Sauerstoffreaktion* näher untersuchte, konnte zeigen, daß bei der Oxydation von Triarylmethylen primär Substanzen von geringer Lebensdauer, aber hoher Oxydationskraft auftreten. Nimmt man die Sauerstoffeinwirkung auf $(C_6H_5)_3C\cdot$ in Gegenwart von Pyrogallol vor, dann steigt der Sauerstoffverbrauch auf genau 1 Mol O_2 pro Mol Trityl. Dies legt die Annahme nahe, daß primär instabile Radikalperoxyde entstehen, die hier vermutlich durch Abgabe von Wasserstoff aus dem Pyrogallol stabilisiert werden:



Die Aufnahme von Sauerstoff durch Lösungen des Hexaphenyläthans erfolgt meist mit einer viel größeren Geschwindigkeit als der spontane Zerfall des Hexaphenyläthans in Trityl. Da O_2 nicht auf unzerfallenes Hexaphenyläthan einwirkt, kann die Autoxydation des Äthans nur auf dem Umweg über ein Primärperoxyd erfolgen. Man kommt so zu folgendem Reaktionsmechanismus:



Die Natur des Oxydationsproduktes $((C_6H_5)_3C-C(C_6H_5)_3, O_2)$ ist noch ungeklärt. Ein Abbruch der Reaktionskette erfolgt schließlich durch die irreversible Festlegung des Trityls als Tritylperoxyd.

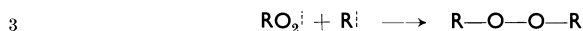


Die labilen Primärperoxyde sind hiernach Träger von Kettenreaktionen. Unter normalen Bedingungen ist die Reaktionskette des Hexaphenyläthans ≈ 2 , also recht kurz, d. h. der Radikalzerfall eines Hexaphenyläthanmoleküls zieht nur die Zerstörung von vier weiteren Äthanmolekülen nach sich. Da hierdurch kein nennenswerter Mehrverbrauch an Sauerstoff auftritt, ist diese Art der Oxydation vermutlich solange übersehen worden. Die Existenz labiler Primärperoxyde mit großer Oxydationskraft läßt sich aber sehr augenfällig beweisen, wenn man die Autoxydation von Radikalen in Gegenwart fremder Acceptoren durchführt. Gemische von Trityl und oxydablen Stoffen absorbieren

¹ ZIEGLER, K.: A. **479**, 281 (1930); **504**, 162 (1933).

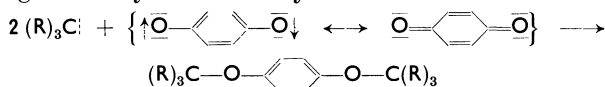
² H: = H-Atom. — In der hier gebrauchten Schreibweise bedeutet \rightarrow die Angabe der Spinrichtung des Einzelelektrons. Die Formel $\uparrow\bar{O}-\bar{O}\uparrow$ würde aussagen, daß im Sauerstoffmolekül zwei Einzelelektronen mit parallelen Spinrichtungen (echtes Biradikal) vorhanden wären. Der Paramagnetismus des O_2 -Moleküls stammt aber von dem Vorhandensein eines Bahnmomentes, dessen Angabe durch die Formel $\cdot\bar{O}-\bar{O}\cdot (\uparrow\uparrow)$ zum Unterschied von Spinmoment zum Ausdruck gebracht werden kann.

wesentlich mehr Sauerstoff als jede Verbindung unter gleichen Bedingungen für sich allein aufnimmt. So überträgt 1 mg Trityl etwa 5 l Sauerstoff auf Dimethylbenzofulven und ist so imstande, etwa 40 g Fulven unter Peroxydbildung zu oxydieren. Die Reaktionskette hat in diesem Falle schon die beachtliche Länge von etwa 50000 Gliedern! Triarylmethyle werden daher unter Umständen zu sehr wirksamen Sauerstoffüberträgern. Wie im übrigen der Kettenabbruch erfolgt, nach Gleichung (3) oder nach Gleichung (4)

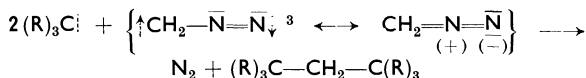
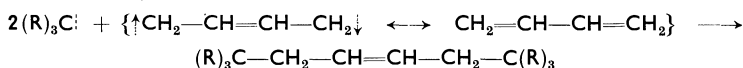


läßt sich noch nicht sicher entscheiden. Auch besteht die Möglichkeit, daß die Radikalkette nur durch das Trityl „gezündet“ wird und anschließend andere Radikale als Kettenträger auftreten. Man sieht hieraus, wie kinetische Untersuchungen, wenn sie mit der nötigen Vorsicht durchgeführt werden, interessante und wichtige Ergebnisse liefern. Sie verdeutlichen zugleich, welche Schwierigkeiten der Erforschung des wirklichen Reaktionsablaufs entgegenstehen. Es sei daher an dieser Stelle mit besonderem Nachdruck hingewiesen, wie schematisch letzten Endes unsere Formulierungen im allgemeinen sind und wie wenig man das Wesen des Reaktionsablaufs selbst bei sehr ausführlich untersuchten Reaktionen kennt.

An Stelle von molekularem Sauerstoff kann man auch *Chinon* auf freie Radikale einwirken lassen. Hierbei entsteht in Analogie zur Peroxydbildung der Trityläther des Hydrochinons¹:



Aus einer „entkoppelten“ Grenzanordnung dürfte weiterhin die Reaktion des Trityls mit *Dienen* oder mit *Diazomethan* stattfinden, z. B.²



Bei der erstgenannten Reaktion ist auch ein anderer Verlauf möglich. Das durch Aufnahme *eines* Radikals an ein Dien entstehende neue Radikal lagert sich mit einem zweiten Dienmolekül usf. zusammen. Im Endergebnis findet eine *Polymerisation des Diens* statt. Die Radikalkette wird durch das freie Radikal gezündet. Für einen solchen Reaktionsablauf sprechen Versuche von G. V. SCHULZ und G. WITTIG⁴. (Über andere Polymerisationsmechanismen s. Kap. II, S. 115.)

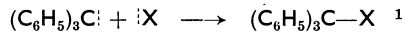
¹ SCHMIDLIN, J.: B. **43**, 1300 (1910).

² CONANT, J. B.: C. **1933 II**, 3271. — SCHLENK, W.: A. **394**, 183 (1912).

³ Diese Grenzanordnung spielt im allgemeinen bei der Chemie des Diazomethans keine Rolle, sie tritt aber beim Diphenyldiazomethan stark in den Vordergrund, vgl. A. SCHÖNBERG: A. **483**, 179 (1930).

⁴ SCHULZ, G. V., u. G. WITTIG: Naturwiss. **22**, 387 (1939).

Eine andere Reaktionsweise entspricht der *Assoziationsfähigkeit freier Radikale*, also ihrer Neigung, mit den ein Einzelektron tragenden Stoffen eine Atombindung unter Absättigung der beiden Einzelelektronen einzugehen. So findet leicht eine Reaktion von metallischem Na, von NO, (Aryl)₂N[·], Halogenen usf. statt.



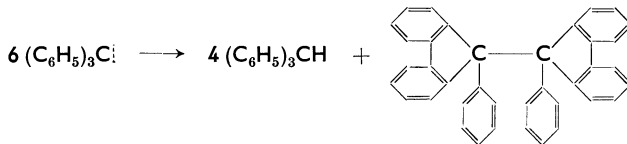
Alkalimetalle geben ihr Elektron ab und bilden Carbeniate,



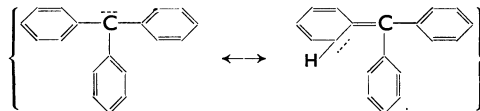
da hier die Neigung des Alkalimetallatoms, sein Elektron abzugeben, überwiegt und somit eine Ionenbeziehung zwischen C und Na hergestellt wird. Es entsteht das Natriumsalz des Trityl-Anions.

Das Trityl zeigt weiterhin zwei eigenartige *Umlagerungsreaktionen*. Die eine dieser Reaktionen, nämlich die Isomerisierung des Trityls mit HCl zum Benzhydryltetraphenylmethan, ist bereits oben (vgl. S. 263) erläutert worden.

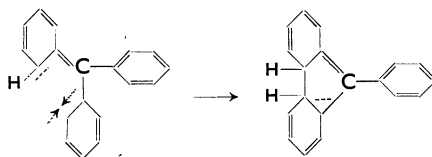
Eine andere, in ihrem Wesen noch ungeklärte Isomerisierung, erleidet das Trityl bei der *Bestrahlung seiner Lösungen mit Sonnenlicht*²:



Es liegt nahe, hierfür folgende elektromere Grenzanzordnungen des Trityls verantwortlich zu machen:



Unter der Wirkung des Lichtes findet die auch sonst beobachtete Anregung einer C=C-Doppelbindung unter Ausbildung einer Grenzanzordnung $\text{>C}=\text{C}\cdot$ statt. Hierdurch ist eine innermolekulare Kondensation ermöglicht:

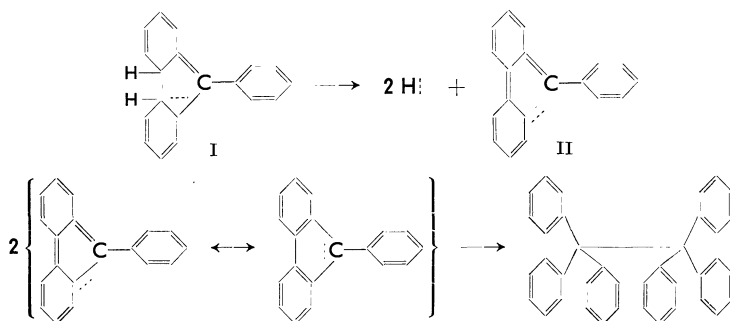


¹ Das Na muß hier als NaHg zur Einwirkung kommen, da anderenfalls die Isomerisierung zu Benzhydryltetraphenylmethan Platz greift. In anderen Fällen wird aber metallisches Na oder K glatt addiert. SCHLENK, W., u. MARKUS: B. **47**, 1664 (1914). Leitfähigkeit in fl. NH₃. KRAUS u. KAWAMURA: Am. Soc. **45**, 2756 (1923). — KRAUS u. ROSEN: Am. Soc. **47**, 2739 (1925).

² Entdeckt von TSCHITSCHIBABIN: B. **37**, 4709 (1904) u. **41**, 2421 (1908). — SCHMIDLIN, J.: B. **45**, 1344 (1912). — WIELAND, H.: A. **401**, 236 (1913). Vgl. auch S. TH. BOWDEN u. V. J. JONES: C. **1928 II**, 327.

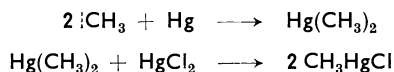
Das ortho-Dihydroprodukt spaltet H-Atome ab, die von noch vorhandenen Tritylradikalen unter Bildung von Tritan aufgenommen werden (analog der Aufnahme von Alkalimetall!). Für diese Umwandlung dürfte die unter Gewinn an Mesomerieenergie zum Ausdruck kommende „Aromatisierungstendenz“ maßgebend sein.

Das entstehende Radikal II zeigt folgende Mesomerie, die zu dem Stoff mit der größten Assoziationsneigung, dem Fluorenylphenylmethyl und damit zum sym. Difluorenyldiphenyläthan führt:



Schließlich ist noch die Fähigkeit freier Radikale, mit zahlreichen Stoffen Molekülverbindungen einzugehen, sehr bemerkenswert¹. Auf Sonderfälle kommen wir bei den Ketylen und Chinhydronen zurück².

Völlig abweichend vom Verhalten der mesomeriefähigen aromatischen und Vinylradikale ist das der (tetraedrischen) *Alkylradikale*. Sie entstehen, wie schon auf S. 259 erwähnt, bei der *thermischen Zersetzung von Bleialkylen*. Für den Nachweis dieser flüchtigen Alkyle ist ihre Eigenschaft wichtig, Spiegel von elementarem Blei, Tellur, Arsen oder Wismut unter Bildung von Metallalkylen aufzuzehren³. Die Alkyle teilen diese Eigenschaft mit den freien H-Atomen. Letztere stellen die einfachsten, nicht mesomeriefähigen „Radikale“ mit unpaarigem Elektron dar und bilden mit den genannten Metallen flüchtige Hydride⁴. Die mesomeriefähigen Vinyl-Radikale zeigen kein entsprechendes Verhalten. Auch Quecksilber wird von den flüchtigen Alkyl-Radikalen gleichermaßen angegriffen. Durch anschließende Umsetzung der gebildeten Quecksilberalkyle mit HgCl_2 entstehen Alkylquecksilberhalogenide, die als kristalline Produkte von definiertem Schmelzpunkt isoliert werden können.



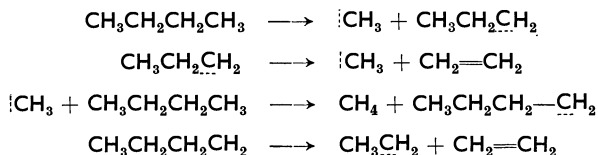
¹ GOMBERG, M.: B. **38**, 1333, 2447 (1905) — C. **1916 I**, 470; **1928 I**, 1407.

² Über das Auftreten freier Radikale bei chemischen Reaktionen vgl. z. B. H. WIELAND u. Mitarb.: A. **532**, 166 (1937). — Freie Radikale in Lösung: HEY, D. H., u. W. A. WATERS: Nature [London] **140**, 934 (1937) — Zusammenf. Darst.: Chem. Rev. **21**, 169 (1937).

³ PANETH u. HOFEDITZ: B. **62**, 1335 (1929); **64**, 2702 (1931).

⁴ SCHULTZE, G. R., u. EUGEN MÜLLER: Ph. Ch. (B) **6**, 267 (1930). — PANETH u. LAUTSCH: Soc. **1935**, 380 — Trans. Faraday Soc. **30**, 179 (1934).

Auf diesem Wege wurde von F. O. RICE¹ und Mitarbeitern das Auftreten freier CH₃- und C₂H₅-Radikale auch bei der thermischen Zersetzung zahlreicher organischer Verbindungen, wie KW-Stoffe, Aldehyde, Ketone und Äther, nachgewiesen². Die vorübergehende Existenz des freien Methylens (Zersetzung von CH₂N₂) ist noch umstritten³. Neuerdings gelang auch der Nachweis des Propylradikals n-C₃H₇· durch thermische Zersetzung von Di-n-Propylmonocyanid⁴. Ferner entstehen Methyl und Äthyl als sehr kurzlebige Stoffe bei der Einwirkung von Alkylhalogeniden auf Natriumdampf in der Gasphase⁵. Die „Spiegel“-methode hat sich auch erfolgreich zum Nachweis von aliphatischen Radikalen bei der *photochemischen Zersetzung* zahlreicher organischer Verbindungen anwenden lassen⁶. Das Auftreten dieser Radikale spielt hier ebenso wie bei dem thermischen Zerfall eine wichtige Rolle durch Einleiten von Reaktionsketten, z. B.



Primär findet demnach ein Zerfall unter Radikalbildung statt, an den sich kettenförmig weitere Reaktionen anschließen⁷. Fügt man dem Reaktionsgemisch geringe Mengen NO hinzu, so werden die anfänglich entstehenden Radikale abgefangen, die Kette wird abgebrochen und die Reaktionsgeschwindigkeit fällt stark. Diese Inhibitorwirkung des NO läßt sich zum Nachweis von Kettenreaktionen ausgestalten.

¹ RICE, F. O.: Am. Soc. **54**, 3529 (1932); **56**, 2105, 2747 (1934).

² Thermische Zersetzung von Toluol unter Benzylradikal-Bildung, vgl. F. HEIN u. H. J. MESÉE: Naturwiss. **26**, 710 (1938).

³ RICE u. GLASEBROOK: Am. Soc. **56**, 2381 (1934) — Chem. Rev. **17**, 60 (1935). — PEARSON, J. G., R. H. PURCELL u. G. S. SAIGH: Soc. **1938**, 409. — Kritische Sichtung des Schrifttums: BARROW, R. F., J. G. PEARSON u. R. H. PURCELL: Trans. Faraday Soc. **35**, 880 (1939).

Ein intermediär denkbare hypothetisches Methylenradikal besitzt ein kompensiertes Elektronenpaar, das als solches in den weiteren Reaktionsablauf eingreifen kann. Da andererseits dieses C-Atom eine Oktettlücke enthält, können Reaktionen dort ebenfalls stattfinden.

⁴ BURAWOY u. GIBSON: Soc. **1935**, 1024.

⁵ HARTEL, H. v., u. M. POLANYI: Ph. Ch. (B) **11**, 97 (1930) — Trans. Faraday Soc. **30**, 187 (1934). — HORN, POLANYI u. STYLE: Trans. Faraday Soc. **30**, 189 (1934) — Ph. Ch. (B) **23**, 291 (1933). — ALLEN, A. O., u. C. E. H. BAWN glauben freies Phenyl nachgewiesen zu haben: Trans. Faraday Soc. **34**, 463 (1938).

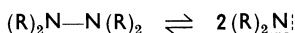
⁶ NORRISH u. Mitarb.: Trans. Faraday Soc. **30**, 103 (1934) — Soc. **1934**, 874, 1456. — GLAZEBROOK u. PEARSON: Soc. **1934**, 1718; **1935**, 1151; **1936**, 253, 1772; **1937**, 567. — TAYLOR, H. S.: J. phys. Chem. **42**, 763 (1938).

⁷ RICE, F. O., u. K. F. HERZFELD: Am. Soc. **53**, 1959 (1931); **56**, 284 (1934) — Chem. Rev. **10**, 135 (1932) — Trans. Faraday Soc. **30**, 152 (1934). — RICE, F. O., u. K. K. RICE: The Aliphatic Free Radicals. Baltimore: John Hopkins Press 1935. — STAVELEY u. HINSHELWOOD: Proc. Roy. Soc. [London] (A) **154**, 335 (1936) — Soc. **1936**, 812. — Vgl. auch HINSHELWOOD: Kinetics of Chemical Change in Gaseous Systems. Oxford: University Press, Edition 1933.

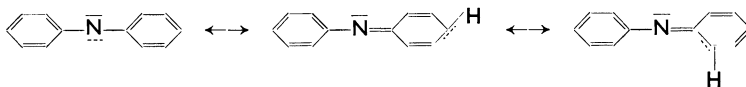
Die Chemie des thermischen Zerfalls organischer Verbindungen hat sich in den letzten Jahren zu einem wichtigen Sondergebiet der organischen und physikalisch-chemischen Forschung entwickelt wegen der großen technischen Bedeutung, die diesen Zerfallsprozessen bei der Crackdestillation von Mineralölen zur Benzingerinnung und zur Darstellung polymerisationsfähiger Stoffe zukommt.

2. Stickstoff-Radikale.

Die Stickstoff-Radikale bieten ein wesentlich bunteres Bild in ihren Erscheinungsformen als die Kohlenstoff-Radikale. Analog dem Zerfallsgleichgewicht des Hexaphenyläthans kennt man durch Untersuchungen von WIELAND¹ den Zerfall arylsubstituierter Hydrazine in Stickstoffradikale², die sog. *Hydrazyle*.



In diesen organischen Hydrazilen ist der Stickstoff „stöchiometrisch zweiwertig“. Die Existenz solcher Radikale läßt sich auf die schon beim Trityl erläuterten Gründe zurückführen. Eine quantenmechanische Berechnung ist wegen des komplizierenden Einflusses des Heteroatoms noch nicht ausgeführt worden. Für die Formulierung der elektromeren Grenzanzordnungen lassen sich folgende Ausdrücke geben:

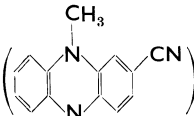


Durch die Beteiligung des einsamen Elektrons an der Mesomerie der Phenylkerne muß im wesentlichen ein zur Spaltung der N—N-Atombindung der Hydrazine ausreichender Energiebetrag gewonnen werden.

Die *Substituenteneinflüsse auf den Radikalzerfall der Hydrazine* stehen im Gegensatz zu den am Trityl bekannten Tatsachen³.

Ersatz von Phenyl durch Diphenyl ebenso wie Substitution durch NO₂ in den Arylkernen verringert die Spaltungstendenz der Tetraarylhidrazine so weitgehend, daß hier praktisch Dimere vorliegen. Hingegen wirken Substitution durch OCH₃ und N(CH₃)₂ fördernd auf den Spaltungsvorgang. B. EISTERT⁴ sieht den Unterschied zwischen dem Verhalten der Äthane und der Hydrazine in der verschieden großen Elektronenaffinität des N- bzw. C-Atoms. Der Stickstoff widersetzt sich dem Entzug eines Elektrons energischer als der Kohlenstoff. Ja er sucht, sobald nur noch ein Septett vorhanden ist, im Gegenteil möglichst wieder ein Elektron aufzunehmen. Diese Neigung wird durch

¹ WIELAND: A. **381**, 200 (1911) — B. **45**, 2600 (1912); **48**, 1112 (1915).

² Über *Phenazyle*  siehe H. McILWAIN: Soc. **1937**, 1704.

³ GOLDSCHMIDT, St.: B. **53**, 44 (1920). — GOLDSCHMIDT u. RENN: B. **55**, 628 (1922) — A. **437**, 194 (1924).

⁴ EISTERT, B.: Buch, S. 152.

Substituenten mit +E-Effekt [OCH_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$] gefördert, während Substituenten mit -E-Effekt (NO_2) dem entgegen wirken. Aus diesem Grunde wird es verständlich, daß p-Nitrodiarylstickstoffe nicht in monomerer Form, aber p-Methoxy-Diarylstickstoff-Radikale als solche beständig sind. Der Kohlenstoff ist gegenüber den E-Effekten „gleichgültiger“, so daß sich bei den Äthanen die Einführung von 3 NO_2 -Gruppen in p-Stellung (-E-Effekt) in ähnlicher Weise wie die von OCH_3 (+E-Effekt) in einer Stabilisierung des freien Radikals auswirkt.

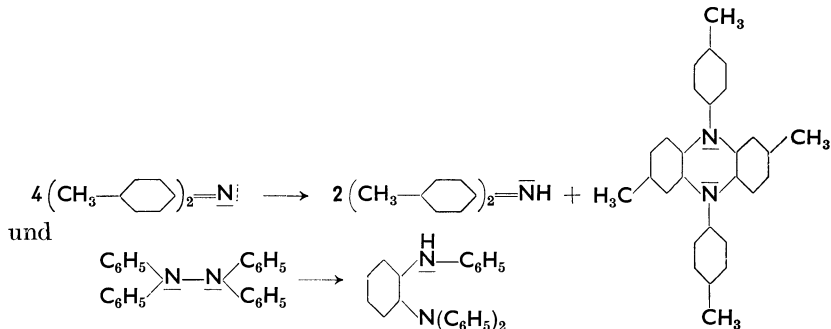
Infolge des Vorhandenseins eines Einzelelektrons müssen die Hydrazyle paramagnetisch sein. Die experimentelle Prüfung steht hier noch aus.

Im *chemischen Verhalten* kommt ebenfalls das Vorhandensein dieses Einzel-Elektrons zum Ausdruck. Besonders leicht tritt die Umsetzung mit Stickstoffmonoxyd ein, die zur Bildung stabiler Nitrosamine führt¹:



Sauerstoff ist hingegen ohne Einwirkung, während *verdünnte Säuren* eine hydrolytische Aufspaltung des Hydrazinderivats zur Folge haben. Sekundäre Umwandlungen bedingen ein recht kompliziertes Reaktionsbild.

Licht und *thermische Einflüsse* verändern die Hydrazyle ebenfalls sehr leicht. Dabei entstehen die folgenden Reaktionsprodukte:



Beide Umlagerungen entsprechen wesensgleichen Vorgängen bei dem Triphenylmethyl. Die Photoisomerisation² führt hier zum Phenazin, dort zum Fluorenderivat, die thermische Umwandlung führt beim Diarylstickstoff zu dem ortho-Phenylendiaminderivat in Analogie zur TSCHITSCHIBABINSCHEN Umlagerung des Trityls unter Bildung von Benzhydryltetra-phenylmethan.

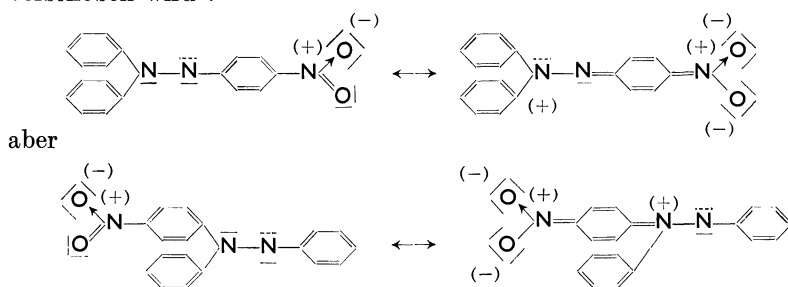
Wesentlich beständiger als die Diarylstickstoffradikale sind die von ST. GOLDSCHMIDT³ entdeckten *Triarylhydrazyle*. Das α, α -Diphenyl- β -trinitrophenylhydrazyl tritt sogar nur in völlig monomerer Form auf.

¹ Vgl. auch H. WIELAND: Die Hydrazine, Chemie in Einzeldarstellungen Bd. V. Stuttgart: Verlag Ferd. Enke 1913 — A. **381**, 203 (1911); **392**, 142 (1912).

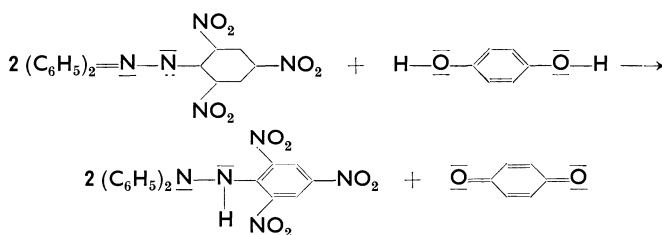
² WIELAND, H.: B. **41**, 3484 (1908) — A. **381**, 200 (1911); **392**, 156 (1912).

³ GOLDSCHMIDT, ST.: A. **473**, 148 (1929).

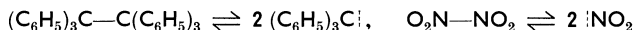
Die magnetische Untersuchung¹ ergab, daß das CURIE-WEISSsche Gesetz mit einem Δ -Wert von -16° erfüllt ist und die Verbindung eine Magnetonenzahl $\mu_B = 1,74$ liefert. Die Verbindung ist daher auch im festen Zustand ein völlig freies Radikal. Überraschend war seiner Zeit die Tatsache, daß hier NO_2 -Gruppen so stark fördernd auf den Radikalcharakter wirken, und zwar nur im β -ständigen Phenylkern, wogegen im α -Phenyl durch NO_2 -substituierte Hydrazine wieder große Assoziationsneigung besitzen. Die Gründe hierfür sind die gleichen wie bei den durch NO_2 -substituierten Diarylhydrazylen. Nur im Fall des β -Nitro-Produktes ist unter Beteiligung des einsamen N-Elektronenpaares ein Ausweichen in eine andere mesomere Grenzordnung möglich, wobei das Einzel-Elektron an das linke N-Atom verschoben wird².



Das Triarylhydrazyl reagiert weder mit O_2 noch mit NO ; hingegen wird es leicht von Hydrochinon zum Triarylhydrazin reduziert³.



Eine andere Klasse von organischen Stickstoffradikalen sind Verbindungen mit sog. „stöchiometrisch vierwertigem Stickstoff“, die *Diaryl-Stickstoffoxyde*: $(\text{Ar})_2\text{NO}$. Wegweisend für ihre Herstellung war der Gedanke einer Analogie folgender Gleichgewichte:



H. WIELAND⁴ gelang es, diese Radikale darzustellen; sie liegen nach ihrem magnetischen Verhalten auch in festem Zustand als völlig mono-

¹ MÜLLER, E., I. MÜLLER-RODLÖFF u. W. BUNGE: A. **520**, 235 (1935).

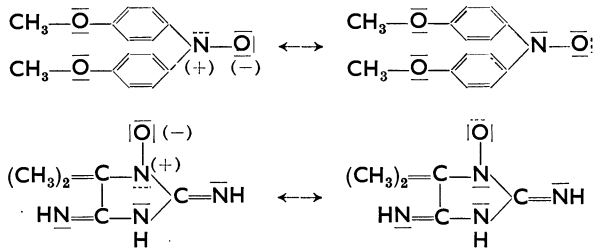
² Vgl. B. EISTERT: Buch, S. 153.

³ GOLDSCHMIDT, ST.: B. **53**, 46 (1920).

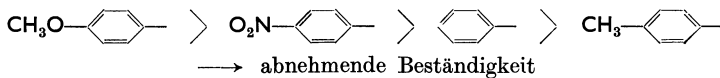
⁴ WIELAND, H., u. OFFENBÄCHER: B. **47**, 2111, 2113 (1914). — MEYER, K. H., u. GOTTLIEB-BILLROTH: B. **52**, 1476 (1919).

mere, wirklich freie Radikale vor. So zeigt das p, p'-Dianisyl-N-oxyl einen Magnetonenwert von $\mu_B = 1,71$ ($\Delta = -3^\circ$) und auch das am längsten bekannte Radikal dieser Reihe, das PILOTYSche Porphyrexid¹, zeigt einen Magnetonenwert von $\mu_B = 1,76$ ($\Delta = -6^\circ$)².

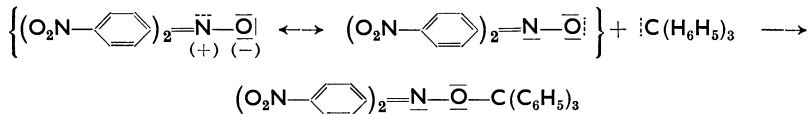
Bei diesen Verbindungen ist grundsätzlich eine *Mesomerie* von *O- und N-Radikal* möglich³, wozu noch die das Radikal stabilisierende Beteiligung der aromatischen oder heterocyclischen Ringe kommt, von deren formelmäßiger Wiedergabe wir absehen können.



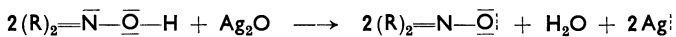
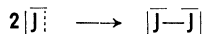
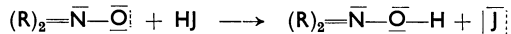
Der Einfluß von Substituenten auf die Beständigkeit der radikalischen N-Oxyde entspricht den am Trityl gemachten Erfahrungen.



Diese Radikale sind ebenfalls sehr reaktionsfähige Stoffe, doch führen sekundäre Umwandlungen oft zu tiefgreifenden Veränderungen des primär entstehenden Reaktionsproduktes. Übersichtlich verläuft die *Einwirkung von Trityl* auf p, p'-Dinitro-diphenyl-N-oxyl⁴.



Reduktionsmittel führen die N-Oxyde in die entsprechenden Hydroxylamine über, aus denen die Radikale andererseits durch *Oxydation* wieder gewonnen werden können⁵.



¹ PILOTY: B. **34**, 1884, 2354 (1901). — KUHN, R., u. W. FRANKE: B. **68**, 1528 (1935).

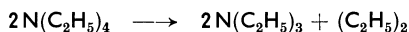
² MÜLLER, E.: A. **520**, 235 (1935).

³ MÜLLER, E., I. MÜLLER-RODLOFF u. W. BUNGE: A. **520**, 235 (1935).

⁴ WIELAND, H.: B. **47**, 2111 (1914); **53**, 210 (1920).

⁵ WIELAND, H.: B. **47**, 2111 (1914); **48**, 1117 (1915).

Als Derivate des „vierwertigen Stickstoffs“ werden auch die von SCHLUBACH¹ entdeckten *Alkylammonium-Radikale* aufgefaßt, die durch Elektrolyse quartärer Ammoniumsalze in flüssigem Ammoniak als blaue Lösungen oder als Amalgame erhältlich sind, z. B. $(\text{CH}_3)_4\text{N}$ oder $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}$. Sie zerfallen bereits bei der Siedetemperatur des flüssigen Ammoniaks ($-33,5^\circ$) unter Trialkylamin- und Kohlenwasserstoffbildung:



Jod wird unter Bildung von Tetralkylammoniumjodiden aufgenommen und an ungesättigte Verbindungen, z. B. Dimethylpyrone oder Benzophenone, lagert es sich wie Alkalimetalle unter Bildung intensiv gefärbter Stoffe an. Auffällig ist, daß die blauen Lösungen in flüssigem NH_3 sogar beim Stehen bei -78° verbleiben, ohne ihre Reaktionsfähigkeit einzubüßen.

Die Elektronenformulierung dieser Radikale zeigt, daß der Stickstoff hier ein Elektronen-Nonett besitzen muß.



Da aus atomtheoretischen Gründen die Ausbildung eines N-Nonetts äußerst unwahrscheinlich ist, wird man die Existenzfähigkeit derartiger Ammoniumradikale in *freiem* Zustand sehr *bezweifeln* müssen. Im *Amalgam* gehört das 9. Elektron nicht dem N an, sondern bildet mit den Hg-Elektronen das für den metallischen Zustand charakteristische „Elektronengas“; diese Verhältnisse sind ganz analog denen bei der Bildung anderer Metallamalgame². Die blauen Lösungen des $\text{N}(\text{R})_4$ in flüssigem NH_3 entsprechen formal denen von Na, K oder Ca in flüssigem NH_3 . Es handelt sich hier um „pseudo-metallische“ Phasen. Diese Lösungen der „Ammoniumradikale“ geben daher mit aromatischen Ketonen gefärbte Metallketylen wie die Alkalimetalle selbst (vgl. später). Da die „Metallnatur“ an den Lösungszustand der Verbindungen in flüssigem NH_3 gebunden ist, liegen hier besondere Verhältnisse vor. Das magnetische Verhalten dieser Lösungen ist noch nicht geprüft worden.

Schließlich ist eine Alkylammonium-Verbindung bekannt, die aus organischen Ionen zusammengesetzt und ein Elektrolyt ist: $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}]^- [\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$. Die Formulierung läßt auch die Ähnlichkeit im chemischen Verhalten mit dem Tritylnatrium $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}]^- \text{Na}^+$ deutlich hervortreten.

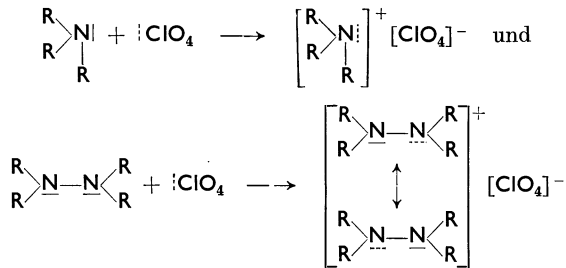
Ammoniumsalze mit *aromatischen* Substituenten am Stickstoff sind durch Untersuchungen von E. WEITZ³ und Mitarbeitern bekannt geworden. Sie entstehen z. B. durch Addition des (polymeren) Chlortetroxyds an Triarylamine oder Tetraarylhazine. Die besondere Neigung des ClO_4 durch Aufnahme von einem Elektron in das

¹ SCHLUBACH: B. **53**, 1689 (1920); **54**, 2811 (1921).

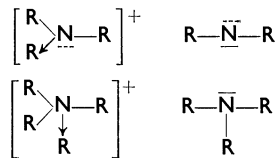
² EISTERT, B.: B. **69**, 2397, Fußnote 13 (1936).

³ WEITZ, E.: Ang. Ch. **39**, 1193 (1926) — B. **59**, 2307 (1926); **60**, 545, 1203 (1927).

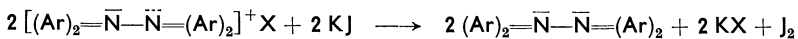
$[\text{ClO}_4]^-$ -Anion überzugehen, bedingt die Ablösung eines Elektrons vom N-Atom, das seinerseits als *Radikal-Kation* erscheint¹.



Die Ammeniumverbindungen stehen zu den Diarylstickstoff-Radikalen in dem gleichen Verhältnis wie quartäre Ammoniumsalze zu tertiären Aminen:



Reduktionsmittel (Zufuhr von Elektronen!) verwandeln die Ammeniumverbindungen wieder in die Ausgangsstoffe, Amine bzw. Hydrazine, zurück. Die Hydrazeniumverbindungen sind derart starke Oxydationsmittel, daß sie aus neutraler Jodkaliumlösung Jod in Freiheit setzen:



Während die unter Oxydation (Fortnahme eines Elektrons) vor sich gehende Radikalsalzbildung an den tertiären aromatischen Aminen und Hydrazinen leicht durchführbar ist, gelingt es kaum, ihrem einsamen N-Elektronenpaar ein Proton aufzuzwingen. Die „Basizität“ dieser Amine ist so gering, daß nur noch mit einer sehr starken Säure wie HClO_4 ein (leicht hydrolysierbares) Salz entsteht²!

Die Radikalnatur der Ammeniumsalze ist durch *magnetische Messungen* sichergestellt. So zeigt das Tetra-p-tolyl-hydrazeniumperchlorat einen Magnetonenwert von $\mu_B = 1,4$ ($\approx 70\%$ Radikal)³. Wegen der leichten Zersetzlichkeit der Verbindung wird nicht der volle Magnetonenwert erreicht; aber das beständigere Tri-p-tolyl-ammeniumperchlorat liefert ein BOHRSCHEs Magnet⁴ und zeigt damit das Vorliegen eines völlig freien Radikals an. Es kann daher kein Zweifel bestehen, daß

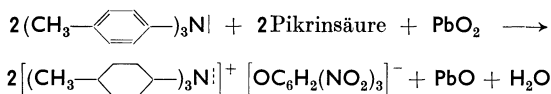
¹ R ist ein Arylrest, in dem die p-Stellung besetzt ist. Anderenfalls erfolgen oxydative Nebenreaktionen.

² HOFMANN, K. A., u. Mitarb.: B. **43**, 1080 (1910).

³ MÜLLER, EUGEN, u. W. WIESEMANN: B. **69**, 2157 (1936).

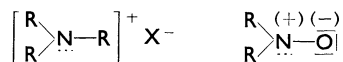
⁴ RUMPF, P., u. F. TROMBE: J. Chim. phys. **35**, 110 (1938) — C. r. **206**, 671 (1938) — C. **1938 II**, 1391; **1938 I**, 4608. — Über Pyocyaninium-perchlorat siehe R. KUHN u. K. SCHÖN: B. **68**, 1537 (1935). — Ferner H. HILLEMANN: B. **71**, 34, 42, 46 (1938). — Redoxpotentiale von β -Oxyphenazin und N-Methyl- β -oxyphenazin: PREISLER, P. W., u. L. H. HEMPELMANN: Am. Soc. **59**, 141 (1937).

in diesen meist sehr intensiv gefärbten, wenig beständigen Stoffen wirkliche freie Radikale vorliegen. E. WEITZ hat diese Ammeniumverbindungen bzw. die ihnen zugrunde liegenden tertiären aromatischen Amine oder Hydrazine sehr treffend mit Edelmetallen verglichen. Sie sind wie diese Metalle in elementarem Zustand $[N(R)_3]$ und als Ionen $[N(R)_3]^+$ bekannt und lassen sich wie die Edelmetalle nur bei gleichzeitiger Anwesenheit eines Oxydationsmittels aus dem metallischen in den Ionenzustand überführen, z. B.



Andererseits verhalten sich diese Radikale wegen der leichten Aufnahmefähigkeit eines Elektrons wie Halogene.

Die Chemie der Stickstoffradikale ist, wie aus dem Gesagten hervorgeht, viel mannigfaltiger als die der Kohlenstoffradikale. Neben den Diaryl- und Triarylhydrazylen kennt man Diaryl-N-oxyde und Triarylammenium-Halogenide. Die beiden letzten Stoffklassen stehen in innerer Verwandtschaft zueinander. Während bei den Ammeniumsalzen Kation und Anion getrennt sind, befinden sie sich bei den Diaryl-N-oxyden in demselben Molekül „betainartig“ vereint.



Die für das chemische Verhalten der Stoffe maßgebende äußere Elektronenhülle des Stickstoffatoms ist hier wie auch in anderen Fällen, z. B. den Diazoverbindungen¹, als Ursache dieses besonderen Verhaltens anzusehen. Im allgemeinen richtet sich das „einsame Elektronenpaar“ des N-Atoms unter Protonen- oder Kationen-Aufnahme auf. Es können aber auch beide oder nur ein Elektron an ein anderes Atom abgegeben werden, und schließlich ist es entsprechend der Anzahl und Art mesomeriefähiger Substituenten möglich, eine N—N-Hydrazinbindung in ähnlicher Weise wie eine C—C-Bindung zu trennen.

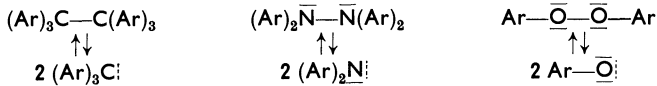
3. Sauerstoff-Radikale.

Sowohl beim Kohlenstoff wie beim Stickstoff besteht die Möglichkeit, eine C—C- oder —N—N-Atombindung unter Bildung stabiler freier C- oder N-Radikale zu trennen. Auch beim Sauerstoff kann man die Frage stellen, ob die Lösung einer O—O-Bindung unter Bildung stabiler Radikale möglich ist². Wegen der großen Elektronenaffinität des Sauerstoffatoms wird aber ein O-Radikal nur bei Anwesenheit eines genügend mesomeriefähigen „aromatischen“ Bindungs-Systems existenzfähig sein, das die am radikalischen O-Atom vorhandene Lücke infolge

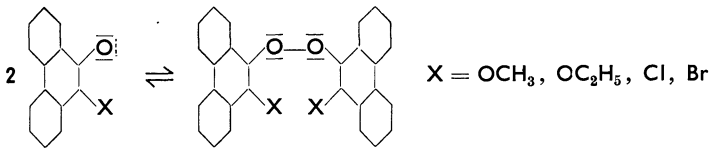
¹ Siehe Kap. III, S. 241 ff.

² WIELAND, H.: B. **44**, 2550 (1911). — GOLDSCHMIDT, ST.: B. **55**, 3197 (1922) — A. **438**, 202 (1924); **445**, 123 (1925).

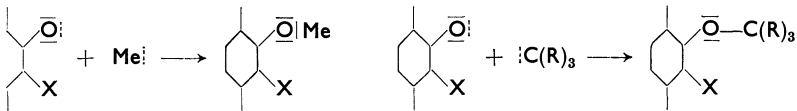
seiner Mesomeriemöglichkeiten gleichsam aus seinem eigenen Besitz ausfüllt.



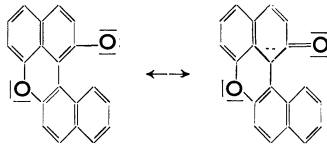
Die von ST. GOLDSCHMIDT dargestellten *Phenanthroxyle*, z. B.



unterscheiden sich von den reinen C-Radikalen durch ihre außerordentlich langsame, oft mehrere Stunden dauernde Einstellung des Zerfallsgleichgewichts. Im *chemischen Verhalten* ist ihre Indifferenz gegen Sauerstoff hervorzuheben. Von Alkalimetallen oder H-Atomen werden sie zu den entsprechenden Phenolen reduziert, mit Trityl tritt unter Kompensation der beiden Einzel-Elektronen der Komponenten Ätherbildung ein.



Dehydriert man nach PUMMERER¹ das β -Di-naphtol, so entsteht ein Sauerstoffradikal, das Dehydro-oxy-binaphtylenoxyd, das eine Mesomerie zwischen O-Radikal (Aroxyl) und C-Radikal (Ketomethyl) aufweist².



Das Einzel-Elektron kann unter Bindungsänderung des einen aromatischen Systems sich auch am Kohlenstoff befinden, offenbar weil der Verlust an negativer Ladung leichter von dem „indifferenten“ Kohlenstoff als von dem stark elektronenaffinen Sauerstoffatom getragen wird. Im reaktiven Verhalten dieser Verbindungen kommt diese Mesomerie durch Bildung von Derivaten beider Grenzanordnungen zum Ausdruck, wobei die C-Radikalanordnung bevorzugt erscheint. Man kennt zwar Peroxyde beider mesomerer Grenzanordnungen, aber bei fast allen anderen Reaktionen erscheint der Stoff als C-Radikal³.

¹ PUMMERER: B. **47**, 1477, 2959 (1914); **61**, 1102 (1923) — Chemiker-Ztg. **1913**, 1158 — Ang. Ch. **38**, 817 (1925).

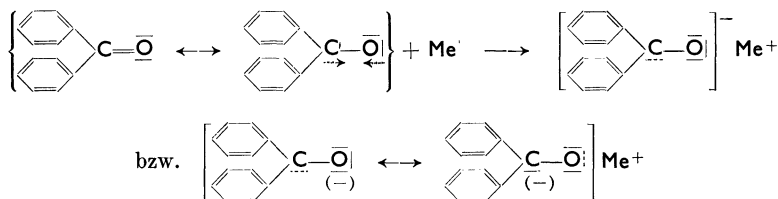
² Von PUMMERER seinerzeit als „Tautomerie“ angesprochen.

³ PUMMERER u. Mit.: B. **59**, 2166 (1926); **47**, 1477 (1914); **52**, 1418 (1919).

Magnetische Messungen, durch die der Radikalcharakter eindeutig bewiesen werden kann, fehlen in der Reihe dieser Verbindungen vollständig.

4. Metallketyle.

Die Metallketyle entstehen durch Alkalimetall-Addition an solche Ketone, die keine enolisierbare Ketogruppe enthalten. Bei diesen Stoffen liegt ähnlich wie bei den Diaryl-N-Oxyden eine Mesomerie der O- und C-Radikal-Anordnung vor.



Von W. SCHLENK¹, dem Entdecker dieser Stoffklasse, wurde allen bekannten Metallketylen eine Radikalnatur zugeschrieben. Jedoch zeigten spätere Versuche von amerikanischen Forschern², daß zumindest bei einigen dieser Verbindungen der Radikalcharakter sehr zweifelhaft ist.

a) Konstitution und magnetisches Verhalten.

Da die chemischen Befunde verschiedener Forscher zur Klärung des Radikalcharakters der Metallketylyle zu widersprechenden Aussagen führten, wurden diese Verbindungen von E. MÜLLER und Mitarbeitern im Hinblick auf ihr magnetisches und chemisches Verhalten eingehend untersucht³.

Dabei ergab sich, daß keineswegs alle als Metallketylyle angesehenen Verbindungen paramagnetisch, also radikalisch sind. Vielmehr kann man die sogenannten Metallketylyle hinsichtlich ihres Magnetismus und ihrer chemischen Konstitution in drei Klassen einteilen:

1. Diamagnetische Pinakonate.
2. Mehr oder weniger paramagnetische, meriradikalische Verbindungen komplizierter Zusammensetzung.
3. Stark paramagnetische, holoradikalische Stoffe, wirkliche Metallketylyle.

¹ SCHLENK, W.: B. **44**, 1182 (1911); **46**, 2840 (1913); **47**, 486 (1914) — A. **464**, 22 (1929). — Die Bildung von Metallketylylen wurde zuerst von BECKMANN, A. **266**, 1 (1891), sowie von S. F. ACREE: Am. Soc. **29**, 588 (1903) festgestellt.

² Vgl. besonders BACHMANN: Am. Soc. **55**, 1179 (1933).

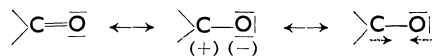
³ MÜLLER, EUGEN, u. F. TESCHNER: A. **525**, 1 (1936). — MÜLLER, EUGEN, u. W. WIESEMANN: A. **532**, 116 (1937); **537**, 86 (1938). — MÜLLER, EUGEN, u. W. JANKE: Z. El. Ch. **45**, 380 (1939). — MÜLLER, EUGEN: Z. El. Ch. **45**, 593 (1939). — SUGDEN, S.: Trans. Faraday Soc. **30**, 18 (1934) u. DOESCHER u. WHELAND: Am. Soc. **56**, 2011 (1934) gelangten zu widersprechenden magnetischen Ergebnissen an Dioxanlösungen von Phenylxenylylketonkalium.

Wie die folgende Tabelle 15¹ zeigt, sind *reine* Metallketylen im Gegensatz zur SCHLENKschen Auffassung recht seltene Verbindungen.

Tabelle 15.

Nr.	Kaliumverbindung von	Magnetismus	CO:K	Farbe	Radikal- gehalt in % (T=290°)	Bear- beitet von
1	Dimethylpyron	diamagnetisch	1:1	leuchtend ziegelrot	0	T ²
2	Chromon	diamagnetisch	2:1	hellorange	0	W
3	2-Methylchromon	diamagnetisch	1:1	karminrot	0	W, T
4	Flavon	diamagnetisch	1:1	braungelb	0	W
5	Isoflavon	diamagnetisch	1:1	schwarzblau	0	J
6	Xanthon	paramagnetisch	2:1	hellblau	32	W, T
7	Xanthion	schwach para- magnetisch	1:1	braungrau	13	W
8	2, 3-Benzo-xanthon	schwach para- magnetisch	1:1	gelb-olivgrün	9	J
9	2, 3, 6, 7-Dibenzoxanthon ³ . . .	diamagnetisch	1:1	grau-oliv	0	T
10	Benzil	paramagnetisch	2:1	dunkelviolet	71	W
11	p, p'-Diphenylbenzil	paramagnetisch	2:1	schwarzblau	75	J
12	p-Dibenzoylbenzol	paramagnetisch	2:1	violett	23 ⁴	W
13	m-Dibenzoylbenzol	paramagnetisch	2:1	dunkelrot	45 ⁴	W
14	Phenanthrenchinon	paramagnetisch	2:1	kaffeebraun	37	W
15	Benzophenon	paramagnetisch	1:1	dunkelblau	77	J
16	Phenyl-xenylketon	paramagnetisch	1:1	grün	80	J, W
17	Michlers Keton	paramagnetisch	1:1	dunkelblau	96	J
18	p-Dimethylaminobenzophenon	paramagnetisch	1:1	graublau	28	J
19	p, p'-Dimethoxybenzophenon . . .	paramagnetisch	1:1	hellblau	17	J
20	p'-Methoxybenzophenon	schwach-para- magnetisch	1:1	lichtblau	7	J
21	Fluoren	paramagnetisch	2:1	kaffeebraun	26	J
22	Tetraphenylcyclopentadienon . . .	paramagnetisch	1:1	ockergelb	83	J

Die zur *Bildung der Metallketylen* führende Reaktion besteht darin, daß das Metallatom sein Außenelektron an das Keton abgibt; dadurch wird ersteres zum Metallkation oxydiert, letzteres zum radikalischen Ketylanion reduziert. Als Ort der Elektronenübertragung ist die C=O-Doppelbindung anzusehen. Dort muß also die Fähigkeit vorgebildet sein, dieses Elektron aufzunehmen. In Analogie zu den Metalladditionen an C=C-Doppelbindungen wird für die Alkalimetallaufnahme an der C=O-Gruppe eine Grenzanordnung mit entkoppelten Elektronen in Betracht kommen. Diese Grenzanordnung ist aber wenig begünstigt, da die verschiedene Kernladung von Sauerstoff und Kohlenstoff die Mesomerie der Carbonylgruppe bevorzugt in Richtung auf polare Grenzanordnungen leitet.



¹ MÜLLER, EUGEN, u. W. JANKE, S. 381: Zit. S. 283.

² Die einzelnen Bearbeiter sind: W = WIESEMANN, J = JANKE, T = TESCHNER.

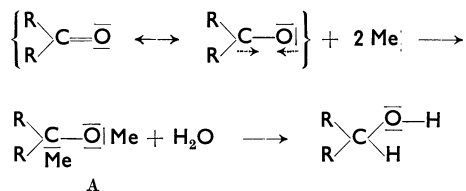
³ DILTHEY, W., u. H. STEPHAN: J. pr. (2) 152, 114 (1939).

⁴ Abhängig von der Menge des zur Ketylbildung angewendeten löslichen Metallketyls, es gibt auch diamagnetische Verbindungen der beiden Dibenzoylbenzole, siehe E. MÜLLER u. W. WIESEMANN: A. 537, 102 (1938).

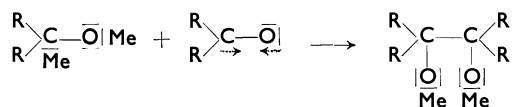
Wie bei der Besprechung der C=C-Doppelbindung gezeigt wurde (vgl. Kap. II, S. 111), verschiebt sich die Mesomerie der C=C-Bindung in Richtung auf die Grenzanordnung mit gelockerten Elektronen, wenn die C-Atome mit aromatischen, stark mesomeriefähigen Systemen substituiert sind, z. B. im Tetraphenyläthylen:



Der Versuch lehrt aber, daß eine Carbonylgruppe selbst dann durch alkalisch nascierenden Wasserstoff (Na, Hg + H₂O usw.) reduzierbar ist, wenn das C-Atom der Carbonylgruppe durch Wasserstoff oder Alkylgruppen substituiert ist. Hier tritt die wesentlich größere Elektronenaffinität des Sauerstoffs in charakteristischer Weise in Erscheinung. Dies hat zur Folge, daß die Metallaufnahme über die Grenzanordnung mit „entkoppelten Elektronen“ leicht erfolgen kann. Man erhält so nach der Hydrolyse als vollständiges Reduktionsprodukt einen sekundären Alkohol:

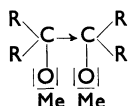


Ebenso wie bei den arylsubstituierten Äthylenen hängt das Schicksal des Primärproduktes A von der Konstitution des Ketons und den Versuchsbedingungen ab. Durch überschüssiges Keton tritt unter „dimerisierender Addition“ die Pinakonatsbildung ein:



Infolge der größeren Elektronenaffinität des Sauerstoffs wird diese Reaktion gerade bei Ketonen sehr begünstigt sein. Andererseits ist die „Dimerisation“ infolge der besonderen Eigenart der C=O-Gruppe, namentlich ihrer Unsymmetrie, im Gegensatz zu den Verhältnissen bei der dimerisierenden Alkalimetalladdition der Äthylene „reversibel“¹. Daher besteht die Möglichkeit, daß die Pinakone mit

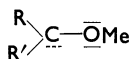
¹ Das gilt nur für den nichtionischen Ablauf dieser Folgereaktion. Sonst wäre zu formulieren:



ihren Zerfallsprodukten, den Metallketylen, in einem den Erscheinungen der Triarylmethylreihe ähnlichen Zerfallsgleichgewicht stehen¹:



Die Ursachen für die Stabilität dieser freien Radikale wird man daher sinngemäß aus dem Verhalten der Triarylmethyle ableiten können. Hier wie dort ist eine C—C-Atombindung zu lösen. Die zur Trennung der Pinakonbindung und Stabilisierung des freien Radikals erforderliche Energie muß durch einen Gewinn an Mesomerieenergie bei der Metallketylbildung aufgebracht werden. Daher wird in der hier vorliegenden Stoffklasse die Radikalbildung von der Art der Substituenten R und R' am C-Atom der Carbonylgruppe abhängen.



Sind R und R' aliphatische Reste, z. B. R=R' = (CH₃)₃C, so ist infolge Abwesenheit von π-Elektronen in den Substituenten kein Gewinn an Mesomerieenergie beim Übergang zum Metallketyl zu erzielen. Diese Verbindungen sind daher nur als diamagnetische Pinakonate erhältlich².

Die Verhältnisse ändern sich aber von Grund auf, wenn die Substituenten π-Elektronen enthalten, also vor allem *aromatische Systeme* darstellen³. Im Falle des Benzophenons befindet sich durch die Metalladdition ein einsames Elektron (π-Elektron) am „zentralen“ Kohlenstoffatom, das unter Übergang des Zentral-C-Atoms von der tetraedrischen in die ebene Lagerung zwischen den bis dahin voneinander abgeriegelten Phenylkernen eine Mesomerie herstellen kann⁴. Man wird daher von dem *Benzophenonkalium* weitgehenden Radikalcharakter erwarten dürfen. Dies ist auch der Fall. Die magnetischen Messungen zeigen einen Radikalgehalt von ~77% für den festen Stoff bei Zimmertemperatur. Aus den gleichen Gründen ist auch das feste *Phenyl-xenyl-ke-ton-kalium* zu rund 80% ein freies Radikal⁵.

Sehr aufschlußreich sind die *Wirkungen von Substituenten* in den Phenylkernen auf den Radikalcharakter der betreffenden Alkalimetallverbindungen. Grundsätzlich sind zwei Grenzfälle denkbar: entweder wird die Mesomeriefähigkeit des Gesamtsystems durch den Substituenten gesteigert oder vermindert. Daher kann die Substitution auf die Stabilität der freien Metallketylen sehr verschieden wirken.

¹ Ist in einem Pinakonate aber das Kation Pb(ac)₂⁺⁺, so wird infolge der Elektronenaffinität, die dieses Kation entsprechend seinem Atombau im Gegensatz zum Alkalikation besitzt, das Pinakonatelektronenpaar fortgenommen und zur Reduktion des Kations verwandt. Diese CRIGGEE-Spaltung ist in gewisser Weise ein Gegenstück zur Ketylbildung (vgl. B. EISTERT: Buch S. 155).

² FAWORSKI u. NASAROW: C. r. **196**, 1229 (1933).

³ Ausführliche Darstellung siehe E. MÜLLER u. W. JANKE, S. 384: Zit. S. 283.

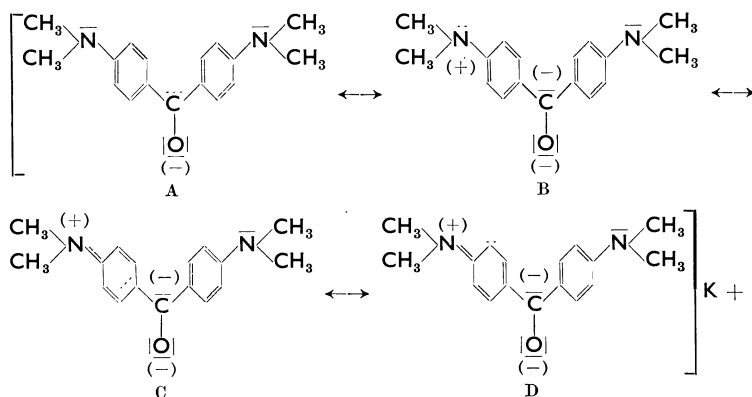
⁴ Zur Struktur der Metallketylen vgl. CH. B. WOOSTER: Am Soc. **59**, 377 (1937).

⁵ Vgl. hierzu die übereinstimmenden Ergebnisse von L. ANSCHÜTZ u. A. UNGAR: A. **536**, 285 (1938).

Führt man in die beiden para-Stellungen des Benzophenons Gruppen mit einem großen +E-Effekt ein, z. B. $N(CH_3)_2$ (der Substituent besitzt einsame Elektronen, die er in das mesomeriefähige System hineinschicken kann!), so entsteht nach der Umsetzung mit metallischem Kalium ein Ketyl, das seinem Paramagnetismus zufolge zu 96% als freies Radikal vorliegt. Das *MICHLERSche Ketonkalium* ist damit das *erste praktisch reine Metallketyl*. Das *Monodimethylaminoderivat* ist dagegen nur zu etwa 30% radikalisch.

Die Methoxygruppe mit ihrem weit geringeren +E-Effekt kann dagegen den Radikalzerfall des Pinakonats nicht wesentlich fördern. So ist das *p, p'-Dimethoxy-benzophenon-kalium* nur zu 17%, das Monomethoxyderivat nur noch zu 7% in Radikale gespalten¹.

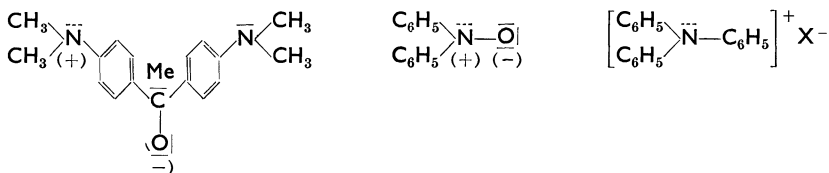
Der neben dem E-Effekt vorhandene induktive A-Effekt bewirkt in jedem Falle eine „Positivierung“ des Zentral-C-Atoms, d. h. eine Lockerung seines Oktetts. Er wirkt daher dem +E-Effekt entgegen. Bei dem großen +E-Effekt der $N(CH_3)_2$ -Gruppe macht dies nicht viel aus, wogegen der an und für sich schon geringe +E-Effekt der OCH_3 -Gruppe durch den entgegengesetzt wirkenden A-Effekt stark beeinflusst wird. So wird das Absinken des Radikalgehaltes bei den Methoxyderivaten im Vergleich zum unsubstituierten Stoff verständlich. Die Substituentenwirkung ist bei diesen Verbindungen ähnlich wie beim Hexaphenyläthan. Nur das *MICHLERSche Ketonkalium* nimmt eine Sonderstellung ein. Wenn man den +E-Effekt der Dimethylamino-gruppen grenzformelmäßig veranschaulichen will, so ergeben sich folgende Mesomeriemöglichkeiten:



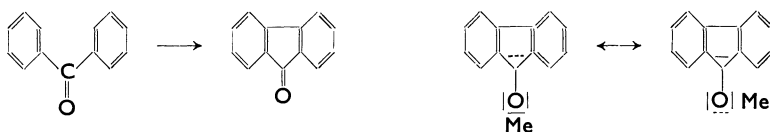
In B ist das Einzel-Elektron an den Stickstoff verlegt, in C und D an ein Kohlenstoffatom der Phenylkerne. Wichtig ist, daß in B, C und D am Zentral-C-Atom ein Elektronenpaar auftritt. Daher kann man diese Formeln auch so auffassen, daß das Metallkation nicht zum Ketylsauerstoff, sondern zum Zentral-C-Atom in Beziehung steht („Carbeniat-C“) und dafür der Ketylsauerstoff mit dem Substituenten

¹ Wenn nicht besonders vermerkt, gelten diese Angaben für den festen Zustand bei Zimmertemperatur.

einen Ammenium- (B) oder Ammonium-Betain-Dipol bildet (C, D). Zu dieser Mesomerie ist allerdings ein erheblich großer +E-Effekt erforderlich, den erst *zwei* Dimethylaminogruppen mitbringen. Man wird vor allem die Anordnung B als wesentlich für die Stabilisierung des Radikals ansehen. B stellt ein Analogon zu den Diaryl-N-oxyden bzw. den Ammeniumverbindungen von WEITZ dar, die ebenfalls völlig freie Radikale sind:



Eine andere Variationsmöglichkeit beim Aufbau der Ketylen ergibt sich dadurch, daß man auf irgendeinem Wege in dem Ausgangsketon eine Bindung zwischen den Phenylkernen des Benzophenons vornimmt, also etwa zum Fluorenon übergeht.



Durch die Herstellung dieser neuen Bindung in dem ebenen aromatischen System 6-Ring—5-Ring—6-Ring ist von vornherein eine weitgehende Mesomeriemöglichkeit vorhanden. Es fragt sich daher, ob bei der Ketylbildung durch die Einbeziehung des „radikalischen“ Elektrons in das gesamte π -Elektronensystem ein zur Stabilisierung des freien Radikals genügend großer Gewinn an „Resonanz“energie erhältlich ist. Theoretisch läßt sich darüber zunächst nichts weiter sagen, als daß man beim Übergang Benzophenonkalium \rightarrow Fluorenonkalium einen gewissen Abfall des Radikalgehaltes erwarten kann. Das magnetische Meßergebnis liefert für die letztere Verbindung einen Radikalgehalt von etwa 25%. Demnach tritt ein beträchtlicher Abfall des Radikalgehaltes ein¹. Weiterhin lehrt die analytische Untersuchung, daß *ein* Fluorenonmolekül *nicht imstande ist*, das Einzel-Elektron zu stabilisieren. Vielmehr nehmen 2 Fluorenonmoleküle das Einzel-Elektron gemeinsam in „Obhut“. Die anfallende Alkalimetallverbindung stellt eine Molekülverbindung aus Radikal-Chinhydron und dem Pinakonats-Chinhydron dar. Es liegt hier der Typus einer *meriradikalischen Verbindung* vor, zu der z. B. auch das *Xanthonkalium* (30% Radikal) gehört².

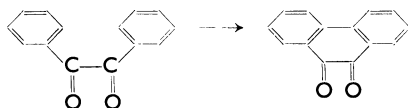
Während die Ketylen aus Fluorenon und Xanthon noch auf dem Umweg der Bildung von „Molekülverbindungen“ eine Stabilisierung des Radikalzustandes erreichen, ist dies beim *Chromon-* oder *γ -Pyron-*

¹ Vgl. hierzu auch E. BENT: Am. Soc. 58, 1367 (1936).

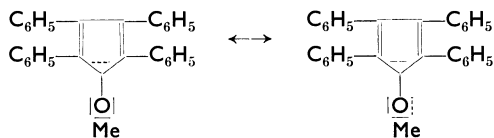
² Zur Frage der Struktur von Xanthon vgl. C. G. LE FÈVRE u. R. I. W. LE FÈVRE: Soc. 1937, 196.

kalium nicht mehr der Fall. Diese γ -Pyrone liefern nicht mehr genügend „Mesomerie“energie zur Stabilisierung des Radikals. Daher sind *Chromon*-, *2-Methyl-chromon*-, *2- und 3-Phenyl-chromon*- sowie *2,6-Dimethyl- γ -pyron-kalium* völlig diamagnetisch und somit *keine* freien Radikale. Die intensive Farbe und große Reaktionsfähigkeit dieser Verbindungen hat W. SCHLENK seinerzeit dazu veranlaßt, diese Stoffe als freie Radikale zu betrachten. Die Farbigkeit und das reaktive Verhalten dieser Verbindungen kann man auf andere Weise erklären. Jedenfalls scheidet auf Grund des magnetischen Verhaltens die *Radikalformulierung mit Sicherheit aus*.

In gleicher Weise wie bei den nur eine Ketogruppe tragenden Verbindungen läßt sich die Stabilität der *Metallketyle von Diketonen* erläutern. *Benzilkalium* ist mit seinem hohen Gewinn an „Mesomerie“-energie (—E-Effekt der CO-Gruppe, aber großer +E-Effekt durch Ausbildung einer inneren Mesomerie) vergleichbar mit dem Benzophenonkalium¹. Es ist zu $\sim 70\%$ radikalisch. Dasselbe gilt von dem *Di-p-phenylbenzilkalium* ($\sim 75\%$ Radikal), das dem Phenylxenylnketonkalium an die Seite zu stellen ist. Auch hier macht sich der Ringschluß unter den Phenylgruppen, z. B. *Benzilkalium* \rightarrow *Phenanthrenchinonkalium* infolge erhöhter „Eigenmesomerie“ in einem Abfall des Radikalgehaltes bemerkbar.



Besonderes Interesse verdient das Ketyl des Tetraphenylcyclopentadienons. Wie bei dem Analogon in der Triarylmethylreihe, dem Pentaphenylcyclopentadienyl, läßt auch hier die Anwesenheit der cyclisch miteinander verbundenen Diphenylvinylgruppen ein besonders stark mesomeriefähiges Gebilde beim Übergang in das Radikal mit großem Gewinn an „Resonanz“energie entstehen. Hinzu kommt noch, daß der Fünfring durch Verlagerung des Einzel-Elektrons an den Sauerstoff unter Ausbildung einer inneren Gruppe von sechs Elektronen in den „aromatischen“ Zustand übergeht. Somit ist es nicht verwunderlich, daß das *Tetraphenylcyclopentadienon-kalium* den magnetischen Messungen zufolge mit rund 83% Radikalgehalt zu den stärkst radikalischen Stoffen in der Reihe der Metallketyle gehört.



Sehr bemerkenswert ist ferner, daß das Radikal im Gegensatz zu dem tief gefärbten, dunkelvioletten Ausgangsketon nur noch schwach (ockergelb) gefärbt und keineswegs so empfindlich gegen O_2 ist wie manche rein diamagnetischen Pinakonate. Durch das Hinzukommen

¹ Vgl. E. MÜLLER u. W. WIESEMANN: A. **532**, 116 (1937).

des Einzel-Elektrons wird diese Verbindung in Farbe und reaktivem Verhalten „stabilisiert“. Das Einzel-Elektron geht im Gesamtverband der π -Elektronenwolke völlig unter. Wenngleich wir hier ein freies Elektron schreiben müssen, bei manchen Pinakonaten formal aber „Ab-sättigung“ haben, erscheint das Radikal stabiler als die C—C-Bindung mancher Pinakonate. Nach der klassischen Valenzlehre sind diese Eigenschaften nicht zu verstehen.

Während in den bisher geschilderten Metallketylen nur die organischen Reste R und R' verändert wurden, kann man auch andere Metallketylen durch Ersatz von O durch S, also von *Thioketonen* ausgehend und durch *Wechsel des Alkalimetallatoms* (statt K: Rb, Na, Li) erhalten.

Da der Schwefel weniger elektronenaffin ist als der Sauerstoff, wird in den Thioketylen der „Lücke“ mehr negative Ladung zur Verfügung stehen als bei den Ketylen selbst. In Übereinstimmung hiermit ist *Xanthionkalium* zu 10% freies Radikal. Der Radikalgehalt ist zwar kleiner als beim Xanthonkalium, aber im Gegensatz zum Xanthon ist das Xanthion schon allein imstande, den Radikalzustand ohne Zuhilfenahme eines zweiten gleichen Moleküls zu stabilisieren.

Bemerkenswert ist ferner, daß beim *Wechsel des Alkalimetallatoms* der Radikalgehalt mit steigendem Atomgewicht sehr beträchtlich zunehmen kann¹.

Tabelle 16.

Substanz	Magnetismus	CO:Me	Farbe	Radikal in %
Benzophenonlithium	diamagnetisch	1:1	hellblaugrau	4
Benzophenonkalium	paramagnetisch	1:1	dunkelblau	77
Phenylxenylyketonlithium	schwach paramagnetisch	1:1	dunkelolivgrün	4
Phenylxenylyketonnatrium	paramagnetisch	1:1	giftgrün	20
Phenylxenylyketonkalium	paramagnetisch	1:1	grün	80
Michlers-Ketonlithium	paramagnetisch	1:1	graublau	29
Michlers-Ketonnatrium	paramagnetisch	1:1	dunkelblauviolett	79
Michlers-Ketonkalium	paramagnetisch	1:1	dunkelblau	96
Dimethylaminobenzophenon-natrium	schwach paramagnetisch	1:1	schmutzig blau-grün	8
Dimethylaminobenzophenon-kalium	paramagnetisch	1:1	dunkelgraublau	28

Dies bemerkenswerte Verhalten läßt sich verstehen, wenn man bedenkt, daß die Beziehung zwischen Metall und organischem Rest zwar immer eine „Ionenbeziehung“ ist, aber in Abhängigkeit von der Natur des Alkalimetallions eine mehr oder weniger lokalisierbare (Ionen-) Deformationsbeziehung zwischen Metallion und organischem Rest darstellt. Mit steigendem Atomgewicht wird diese Beziehung immer ausgeprägter ionisch, so daß das Kalium viel weniger Einfluß auf die Elektronenwolke des Ketyls hat als das Lithium. Somit steht in den Kaliumketylen mehr negative Ladung zur „Auffüllung“ der Radikallücke

¹ MÜLLER, E., u. W. JANKE: Z. El.Ch. 45, 388 (1939).

zur Verfügung als bei den Lithiumketylen. Diese Wirkung entspricht dem +E-Effekt substituierter Gruppen in den Arylkernen R und R'.

Die Messung der *Temperaturabhängigkeit* des Magnetismus einiger Metallketylen, wie z. B. des Benzophenon- und Phenylxenylylketon-kaliums, zeigt das Vorliegen eines Gleichgewichts zwischen einem diamagnetischen Tief- und einem paramagnetischen Hochtemperaturzustand. Ob sich hier bei den verschiedenen Temperaturen auch im *festen* Zustand ein Gleichgewicht nach Art der in *Lösung* vorhandenen Gleichgewichte des Hexaphenyläthans einstellt, läßt sich vorläufig noch nicht sagen. Unter der Voraussetzung, daß ein solches Gleichgewicht bei diesen festen Metallketylen vorhanden ist, kann man aus den magnetischen Messungen die (Spaltungs-) Dissoziationswärme zur 0,3 Cal abschätzen. Sie ist im Vergleich zu der des Hexaphenyläthans (12 Cal) erstaunlich klein. Allerdings ist das nicht weiter überraschend, da der Dissoziationsgrad dieser Verbindungen schon bei Zimmertemperatur sehr hoch ist, die C—C-Pinakonatsbindung also nur sehr locker sein kann.

Die Bedingungen zum Auftreten wahrer Metallketylen hängen weitgehend von dem Gewinn an „Resonanz“- oder Mesomerieenergie ab, der beim Übergang vom Pinakonat zum Radikal auftritt. Dieser Energiegewinn ist eng verknüpft mit der Konstitution der am zentralen C-Atom befindlichen organischen Reste R, R', mit der Art der Gruppe OMe oder SMe und schließlich mit dem Alkalimetallatom. Ist der Energiegewinn genügend groß, so entstehen die wirklichen freien Radikale — die Holoradikale — wie das Michler-Ketyl oder das Cyclopentadienon-Ketyl. Bei geringerem Energiegewinn kann trotzdem noch das Radikal stabilisiert werden durch Hinzutritt eines weiteren Ketonmoleküls, das sich an der „Verwaltung“ des Einzelelektrons durch Chinhydronbildung beteiligt¹. Es entsteht ein meriradikalisches Gebilde komplizierter chinhydronartiger Natur, das sich in gewissen Grenzen bei tieferen Temperaturen zum diamagnetischen Pinakonat-Chinhydron dimerisiert. Zu dieser Stoffklasse gehören die meriradikalischen Zwischenstufen der Reduktion des Lactoflavins², des Vitamin B₂, die vielleicht bei dem komplizierten Vorgang der Wasserstoffübertragung im lebenden Organismus eine Rolle spielen. Auch die von KUHN und SÖRENSEN³ aus Hummer-Panzern und -Eiern isolierte Verbindung, das Astaxanthin, ist nach einem ähnlichen Prinzip wie das Benzilkalium aufgebaut. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß das Astaxanthin oder ihm nahe verwandte Verbindungen beim Sehvorgang eine wichtige Rolle zu spielen scheinen.

Den obigen Vorstellungen kommt zwar nur *qualitativer* Charakter zu. Sie geben aber einen sicheren Hinweis auf die zu erwartenden Verhältnisse und lassen die experimentellen Befunde widerspruchsfrei deuten, was gerade in dieser Stoffklasse bisher völlig unmöglich war und erst durch die magnetischen Untersuchungen verwirklicht werden

¹ Privatmitt. von B. EISTERT.

² MÜLLER, E.: Naturwiss. **25**, 555 (1937). — KUHN, R., u. R. STRÖBELE: B. **70**, 753 (1937).

³ KUHN u. SÖRENSEN: B. **71**, 1882 (1938).

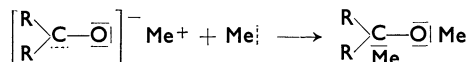
konnte. Dies dürfte die Bedeutung magnetischer Messungen im Gebiet der freien Radikale genügend vor allen anderen bisher bekannten Untersuchungsmethoden hervorheben.

Abschließend sei noch darauf hingewiesen, daß die Metallketylbzw. Pinakonabildung eine unvollständige Reduktion darstellt, die ihrem Wesen nach mit den entsprechenden Reduktionen an Stoffen mit C=C-Doppelbindungen vergleichbar ist. Die Aufnahme des Metallatoms erfolgt an eine Grenzanordnung mit gelockerten Elektronen ($\text{>}\overset{\cdot}{\text{C}}-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{<}$)¹. Von der Art der Doppelbindung $\text{>}\overset{\cdot}{\text{C}}=\overset{\cdot}{\text{C}}\text{<}$ oder $\text{>}\overset{\cdot}{\text{C}}=\text{O}$, den am C-Atom befindlichen Substituenten und den Versuchsbedingungen hängt der weitere Verlauf der Reaktion ab. Entweder entstehen völlig hydrierte Produkte wie $\text{>}\overset{\cdot}{\text{C}}-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{<}$, $\text{>}\overset{\cdot}{\text{C}}-\text{O|Me}$ oder unter

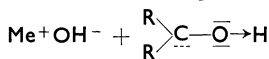
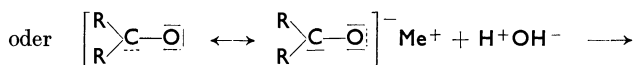
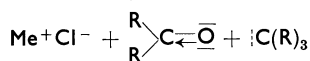
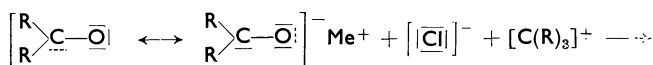
„dimerisierender“ Addition Butanderivate bzw. Pinakone. Schließlich ist bei den Pinakonaten je nach Konstitution eine Spaltung der Pinakonbindung unter Ausbildung stabiler freier Radikale, der Metallketylyle, möglich. So ordnen sich diese auf einem Spezialgebiet gefundenen Tatsachen in den weit größeren Kreis der Theorie der Hydrierung mit Alkalimetallen oder mit alkalisch naszierendem Wasserstoff und allgemein in eine Theorie der Hydrierung organischer Verbindungen ein.

b) Das reaktive Verhalten.

Die Metallketylyle sind infolge des Vorhandenseins eines freien Elektrons und der Ionenbeziehung zwischen dem Metallion und dem organischen Anion außergewöhnlich reaktionsfähige Verbindungen. Sie können entweder mit ihrem Einzelelektron unter Aufnahme von Metallatomen reagieren²:



oder das Alkalimetall-Ion setzt sich mit entsprechenden Anionen unter Salzbildung um, worauf der organische Rest weiteren Veränderungen anheim fällt³.

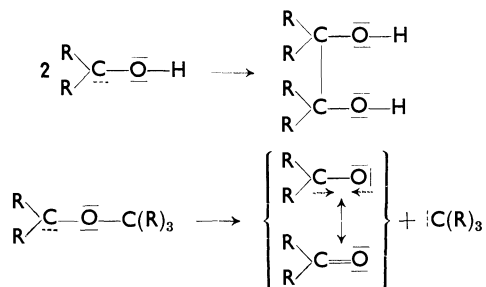


¹ Dies gilt auch für die von E. MÜLLER zuerst gefundenen Alkalimetalladditionen an Systeme wie Tetraphenylbenzol, Terphenyl, die später auf Diphenyl, Naphtalin übertragen werden konnten. Vgl. hierzu A. 463, 95 (1928) u. E. HÜCKEL: Z. El.Ch. 43, 837 (1937). — Neuerdings W. HÜCKEL: A. 540, 157 (1939).

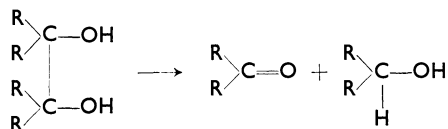
² SCHLENK u. Mitarb.: B. 47, 486 (1914).

³ SCHLENK, W., u. THAL: B. 46, 2854 (1913). — Umsetzung mit n-Butylchlorid: GILMAN, H.: J. org. Chemistry 1, 315 (1936).

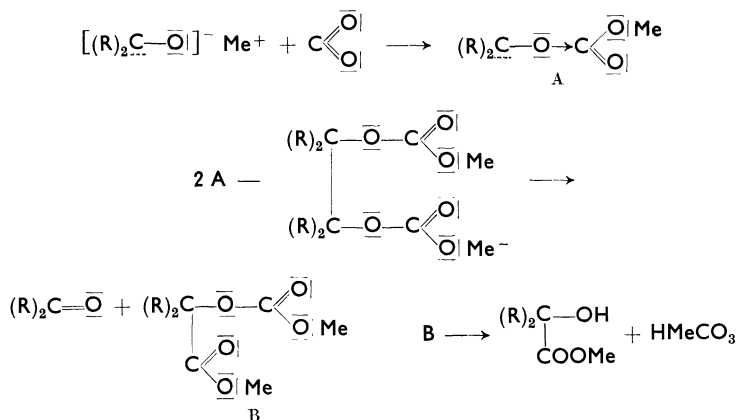
Analog kann man die Umsetzungen mit O_2 , J_2 , CH_3J , CO_2 ¹ darstellen. Die entstehenden Diaryloxymethyl-Radikale sind außerordentlich unbeständig und dimerisieren sich entweder zu den betreffenden Pinakonen oder die Zwischenstoffe zerfallen unter Rückbildung der Ausgangsketone:



Da die Pinakone durch Spuren von Alkali sehr leicht in Keton und Hydrol umgewandelt werden, z. B.²



ist es auch möglich, daß diese Reaktionen über die Stufen: Diaryloxymethyl \rightarrow Pinakon $\begin{cases} \text{Hydrol} \\ \text{Keton} \end{cases}$ ihren Weg nehmen. So tritt bei der Einwirkung von CO_2 neben dem Keton das diarylglykolsaure Salz und Bicarbonat auf in Analogie zu der Reaktion mit H_2O :



Wegen der Empfindlichkeit der Pinakone gegen Hydroxylionen sind hier erst weitere Versuche nötig, ehe man zu Aussagen über die mög-

¹ SCHLENK, W.: B. **44**, 1184 (1911); **47**, 489 (1914). — Weitere Reaktionen siehe A. A. MORTON u. W. S. EMERSON: Am. Soc. **59**, 1947 (1937).

² Vgl. hierzu BACHMANN: Am. Soc. **55**, 1179 (1933).

lichen Zwischenprodukte gelangen kann. Die sehr große Reaktionsfähigkeit der Metallketyle gegen O_2 , H_2O , CO_2 usw. verlangt beim Arbeiten mit diesen Stoffen eine besondere Versuchsmethodik¹. Im übrigen kann man die große Reaktionsfähigkeit der in organischen, indifferenten Medien löslichen Metallketyle, wie z. B. des Phenyl-xenylketonkaliums, z. B. zur Entfernung letzter Spuren von Sauerstoff aus Gasen ausnutzen.

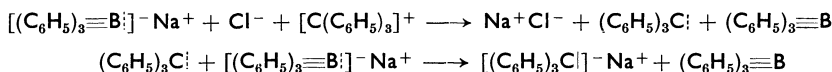
5. Radikale anderer Elemente.

Besonderes Interesse verdienen die *Bor*-Radikale, die durch Addition von Alkalimetallen an Triaryl-Bor-Verbindungen entstehen. Das Boratom besitzt in seiner äußeren Schale nur 3 Elektronen. Durch Addition eines Alkalimetallatoms an Triaryl-Bor-Verbindungen entsteht ein Bor-elektronenseptett, das demnach ein einsames Elektron enthält. Gleichzeitig hat das Boratom jetzt eine überschüssige negative Ladung, es ist ein *Radikal-Anion* entstanden.



Diese von E. KRAUSE² dargestellten Bor-Anionen-Radikale stellen demnach das Gegenstück zu den Stickstoff-Kationen-Radikalen dar, entsprechend der Stellung des Bors bzw. Stickstoffs im periodischen System der Elemente.

In ihren Reaktionen kommt das Bestreben zum Ausdruck, unter Abgabe der überschüssigen negativen Ladung den normalen Bindungszustand des Bor-Atoms wiederherzustellen:



Auch Luftsauerstoff, Jod, Quecksilber bilden Triarylbor wieder zurück. Diese Bor-Alkaliverbindungen sind daher energische Reduktionsmittel.

Die höheren Homologen des Kohlenstoffs im periodischen System der Elemente zeigen zum Teil ebenfalls die Fähigkeit, bei geeigneter Substitution in freie Radikale zu zerfallen. Das *Hexacyclohexyl-distannan*³ soll in verdünnter Lösung in freie *zinnhaltige Radikale*, ebenso das *Hexa-cyclohexyl-plumban*⁴ in *bleihaltige Radikale* zerfallen. Auch bei einigen der von F. HEIN⁵ dargestellten *Chromorganischen* Verbindungen wird man das Auftreten von freien Radikalen erwarten dürfen. Schließlich sollen noch gewisse Disulfide in Radikale mit „stöchiometrisch einwertigem“ Schwefel, *Thiyle*⁶, zerfallen. Magnetische Unter-

¹ Die von W. SCHLENK ausgearbeitete Versuchsmethodik wurde später von E. MÜLLER durch Anwendung einer Hochvakuumtechnik ergänzt. — SCHLENK, W.: B. **46**, 2843 (1913). — MÜLLER, E., u. Mitarb.: A. **525**, 4 (1936).

² KRAUSE, E.: B. **57**, 216 (1924); **59**, 777 (1926); **61**, 271 (1928); **63**, 934 (1930); **64**, 2112 (1931).

³ KRAUSE, E.: B. **57**, 532 (1924).

⁴ KRAUSE, E.: B. **54**, 2060 (1921); **55**, 888 (1922).

⁵ HEIN, F.: B. **59**, 362 (1926); **61**, 2255 (1928).

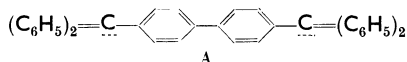
⁶ SCHÖNBERG, A.: B. **66**, 1932 (1933).

suchungen sind bei diesen Stoffen mit Ausnahme der schwierig rein herzustellenden Chromverbindungen noch nicht durchgeführt worden¹. Solange keine weiteren magnetischen Messungen vorliegen, ist die Existenzfähigkeit dieser Radikale mit Ausnahme der Bor- und Chromverbindungen zumindest als zweifelhaft zu betrachten.

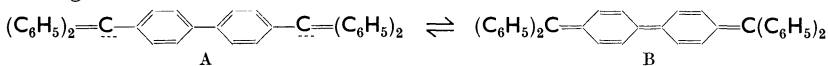
D. Biradikale; die „Valenztautomerie“.

Im vorangehenden wurden die Bedingungen der Existenz freier Radikale und ihr reaktives Verhalten dargelegt. Man kann sich nun fragen, ob es gelingt, in ein Radikalmolekül noch ein weiteres oder drittes „Radikalzentrum“ — jedes vonemander räumlich getrennt — einzubauen, mit anderen Worten: ob die Existenz von Bi- oder Triradikalen möglich ist.

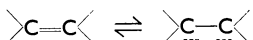
Als einen charakteristischen Vertreter der Stoffklasse der *Biradikale* hatte man bis vor kurzem den von TSCHITSCHIBABIN dargestellten Kohlenwasserstoff²



angesehen. Wegen seiner intensiven Farbigkeit (der Stoff ist in Lösung dunkelviolett) und seiner außergewöhnlichen, den Monoradikalen gleichenden Reaktionsfähigkeit wurde die an sich ebenfalls denkbare Formulierung als Chinonderivat B abgelehnt und angenommen, daß dieser Kohlenwasserstoff überwiegend in der „valenztautomeren“ Form A vorliegt³.



In diesen Verbindungen, zu denen grundsätzlich auch die Äthylene zu rechnen sind:



sollen nach der früher von H. WIELAND⁴ vertretenen Ansicht *Gleichgewichte* zwischen beiden „valenztautomeren“ Formen vorliegen, die für das reaktive Verhalten der Äthylene und chinoider Systeme maßgebend sind.

Beide Formeln A und B unterscheiden sich nur durch die Anordnung der Elektronen, sie sind *elektromer*. Daher ist es besser, den eine *stoffliche Verschiedenheit* andeutenden Namen *Tautomerie* (vgl. das folgende Kap.) sowie den vieldeutigen Valenzbegriff nicht zusammenzufassen, sondern für die Verschiedenheit dieser beiden Grenzanzordnungen den Namen *Mesomerie* zu wählen.

¹ KLEMM, W., u. A. NEUBER: Z. anorg. allg. Chem. **227**, 261 (1936).

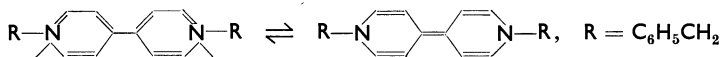
² Vgl. W. HÜCKEL: Theoretische Grundlagen der organischen Chemie. 2. Aufl. **1**, 128 (1934).

³ Z. B. G. WITTIG: A. **483**, 144 (1930). Dort weitere Schrifttumsangabe. — WITTIG, G., u. H. PETRI: A. **505**, 17 (1933). — Ferner G. WITTIG u. H. POOK: B. **70**, 2485 (1937).

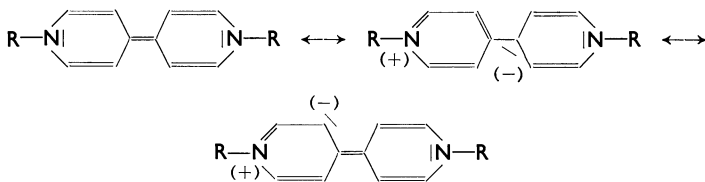
⁴ WIELAND, H.: B. **53**, 1318 (1920); **55**, 1806 (1922).

Bekanntlich zeigen diese Kohlenwasserstoffe gerade in den para-Stellungen des Kernsystems besondere Reaktionsfähigkeit. Vielfach tritt auch bei diesen Stoffen eine Lichtabsorption im Sichtbaren auf.

Auch in der Chemie der Stickstoffverbindungen kennt man einige Verbindungen, die man als *Stickstoffbiradikale* aufgefaßt hat, z. B. das Dibenzyl- γ, γ' -„dipyridinium“:



Nach E. WEITZ¹ stellen diese N, N'-substituierten γ, γ' -Dipyridyle valenztautomere Formen dar, „die unter Berücksichtigung der Nebenvalenzen mehr oder weniger identisch sind, so daß der Absättigungszustand für jedes Molekül beliebig zwischen den beiden (real kaum existierenden) Extremformen liegen kann“. Die in diesen Worten enthaltene Vorstellung der „Valenztautomerie“ stellt im Rahmen der klassischen Valenzlehre die *größtmögliche Annäherung* bzw. *Vorwegnahme der heutigen Mesomerielehre* dar. Gerade das vorliegende Beispiel zeigt aber ihre Grenzen und damit die der alten Valenzlehre überhaupt: es läßt sich nämlich *nicht* „ins Elektronische“ übersetzen. Denn die Formel weist an den N-Atomen je ein Elektronen-Nonett auf, ist also physikalisch nicht zu begründen. Zudem postuliert sie eine „Un-gesättigkeit“ am *Stickstoff*. Der magnetische Befund ergibt für diesen Stoff Diamagnetismus², es sind daher keine unkompenzierten Elektronen vorhanden. Eine dem TSCHITSCHIBABINSCHEN Kohlenwasserstoff entsprechende Formulierung mit antiparallelen Elektronenspins kommt aus den gleichen Gründen wie die „Dipyridinium“-Formel von E. WEITZ nicht in Betracht, da hier sogar ein N-Elektronendezett vorliegen würde. Vielmehr wird man annehmen, daß der Ausgleich der π -Elektronen über die Kohlenstoffatome stattfindet. Das Bindungssystem kann z. B. nach folgenden Grenzanordnungen ausweichen³:



Für diese mesomeren Grenzanordnungen (Ammonium-Carbeniat-Formeln) treffen die Überlegungen von E. WEITZ sinngemäß zu. Sie gehen dann widerspruchsfrei in die Mesomerievorstellung über.

Man könnte aber noch immer den Einwand erheben, daß wenigstens die *Reaktionen* solcher Stoffe aus einer Anordnung mit parallelen Spins

¹ WEITZ, E.: B. **55**, 2868 (1922); **57**, 161 (1924).

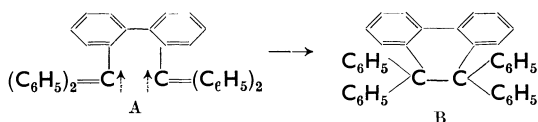
² MÜLLER, EUGEN, u. W. WIESEMANN: B. **69**, 2157 (1936). — Auch nach der o-p-Wasserstoffumlagerung ist die Verbindung *kein* Biradikal. SCHWAB, G. M., E. SCHWAB-AGALLIDIS u. N. AGLIARDI: B. **73**, 279 (1940).

³ EISTERT, B.: Buch, S. 84.

der beiden Einzelelektronen — einer Biradikalform — stattfinden würden. Dafür läßt sich aber kein experimenteller Beweis beibringen. Im Gegenteil, die an den Polyenen gemachten Erfahrungen zeigen (vgl. Kap. II, S. 108), daß die für eine Doppelbindung und in unserem Falle für das chinoides System vorhandenen kleinen paramagnetischen Inkremente temperaturunabhängig sind. Es liegt nur eine magnetische Polarisierbarkeit vor, aus der hervorgeht, daß diese Verbindungen zwar leicht in angeregte, sehr reaktionsfähige, aber *nicht biradikalische* Zustände übergehen können. Aus diesem Ergebnis folgt, daß die chemische Reaktionsfähigkeit einer Verbindung vermutlich nur wenig mit der Anwesenheit magnetisch nicht kompensierter Einzelelektronen und dem hierdurch bedingten *Paramagnetismus* zu tun hat.

Mit Hilfe der ortho-para-Wasserstoffumlagerung haben neuerdings G. M. SCHWAB¹ und N. AGLIARDI zeigen können, daß auch von dem diamagnetischen TSCHITSCHIBABINSCHEN KW-Stoff diese Umwandlung ebenso wie von Monoradikalen hervorgebracht werden kann. Man kann in diesen Versuchen einen weiteren Beweis für das Vorhandensein einer Entkopplung der beiden Einzel-Elektronen sehen. Die Spins der beiden entkoppelten Einzel-Elektronen stehen aber antiparallel zueinander, echte Biradikale liegen somit in diesen Fällen nicht vor. Im übrigen folgt aus den bisherigen Ergebnissen von SCHWAB, daß der TSCHITSCHIBABINSCHEN Kohlenwasserstoff zu etwa 10%, dagegen das Tetraphenyl-p-xylylen, der THIELESCHEN Kohlenwasserstoff, keine ortho-para-Wasserstoffumlagerung bewirkt.

Zur Ergänzung dieser Betrachtungen wäre noch hinzuzufügen, daß beim Versuch zur Herstellung von *orthoständigen freien Biradikalen* sofort eine Stabilisierung des Moleküls unter Herstellung einer neuen Atombindung erfolgt. So entsteht bei geeigneter Reaktionsführung nicht das Biradikal A, sondern sofort das Dihydro-phenanthren-derivat B²:



Gibt es nun überhaupt echte Biradikale oder findet immer ein Bindungsausgleich statt?

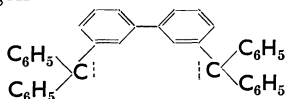
Das gesamte Versuchsmaterial läßt die Existenz von C-Biradikalen dann möglich erscheinen, wenn

1. eine innermolekulare Stabilisierung (Äthanbildung!) nicht eintreten kann,
2. der Übergang in ein elektromeres chinoides System unmöglich ist,
3. Ausweichreaktionen unter Bildung polymerer Verbindungen nicht stattfinden.

¹ SCHWAB, G. M., u. N. AGLIARDI: B. **73**, 95 (1940).

² WITTIG, G.: A. **505**, 17 (1933). — Vgl. auch G. WITTIG u. H. POOK: B. **70**, 2485 (1937).

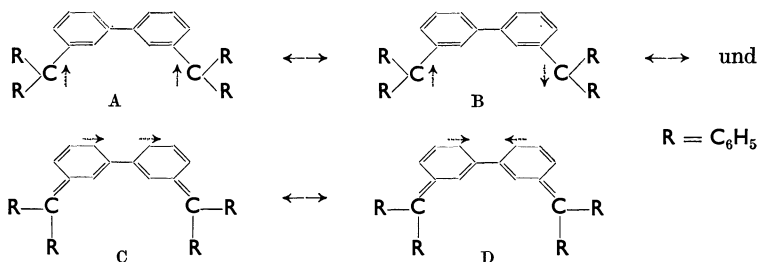
Diese Bedingungen erfüllt der von SCHLENK¹ dargestellte Kohlenwasserstoff, in dem die beiden Radikal-C-Atome in meta-Stellung zu einander stehen. Wegen



der Nichtexistenz von meta-Chinonen ist daher ein Übergang in ein elektromeres chinoides Bindungssystem ausgeschlossen.

Eine benzolische Lösung dieses Stoffes erweist sich in der Tat als paramagnetisch, und zwar ist in 9proz. Lösung die Verbindung zu $\sim 6\%$ (bei 74°) in biradikalische Anteile zerfallen². Im Gegensatz zu den bisher besprochenen Stoffen mit paraständigen „freien Valenzen“ ist der SCHLENKSche Kohlenwasserstoff in festem Zustand farblos, seine benzolische Lösung orangegelb. Die Verbindung erweist sich daher in jeder Weise als ein „doppeltes“ Triphenylmethyl.

Die von E. HÜCKEL³ durchgeführte quantenmechanische Berechnung zeigt, daß es neben dem Biradikalzustand noch angeregte Grenzanordnungen mit gepaarten Elektronen, also dem Gesamtspin Null, geben muß.



Da den Anordnungen A, B, wenn sie jede für sich allein vorhanden wären, die gleiche Energie zukommt, was auch für C, D gilt, so dürften hier zwei Zustände nahezu gleicher Energie vorhanden sein. Der eine von ihnen hat den Gesamtspin Null (B, D) und ist diamagnetisch, der andere (A, C) hat den Gesamtspin Eins und ist paramagnetisch. Daher wären die magnetisch gemessenen Dissoziationsgrade mit etwa $\frac{4}{3}$ zu multiplizieren, um die wahren Zerfallsgrade zu erhalten. Eine Prüfung dieser „Magnetonen“-Isomerie ist vielleicht auf optischem Wege oder mittels der o-p-Wasserstoffumlagerung möglich.

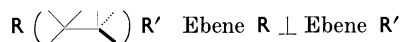
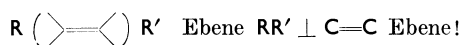
In der ursprünglichen Auffassung des TSCHITSCHIBABINSchen Kohlenwasserstoffes als „Biradikal“ liegen die beiden „Radikal“-Zentren in para-Stellung zueinander. Da das SCHLENKSche Biradikal sich hiervon grundsätzlich durch die meta Stellung der beiden Radikal-C-Atome unterscheidet, bleibt die Frage noch unbeantwortet, ob es überhaupt *Biradikale* nach Art des TSCHITSCHIBABINSchen Kohlenwasserstoffes mit *paraständigen Radikal-C-Atomen* gibt.

¹ SCHLENK, W.: B. **48**, 725 (1915).

² MÜLLER, EUGEN, u. I. MÜLLER-RODLOFF: A. **517**, 145 (1935).

³ HÜCKEL, E.: Z. El.Ch. **43**, 834ff. (1937).

Diese Frage läßt sich folgendermaßen beantworten. In einem Äthylen-derivat steht nach dem VAN'T HOFFSchen Modell die Ebene der Substituenten senkrecht auf der Ebene der Doppelbindung. Versucht man eine Doppelbindung aus einer (\diagup C—C \diagdown)-Einfachbindung so herzustellen, daß die Substituentenebenen *senkrecht* aufeinanderstehen und *in dieser Lage festgehalten werden*, so sieht man die Unmöglichkeit leicht ein, den „zweiten Strich“ der Doppelbindung herzustellen.

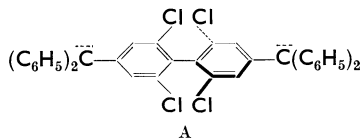


Die eine C=C-Doppelbindung herstellenden „Valenzen“ stehen in letzterem Fall *senkrecht* aufeinander.

Auf unseren Fall, den TSCHITSCHIBABINSchen Kohlenwasserstoff, übertragen, heißt das folgendes:

Stehen die beiden Phenylkerne des Diphenyls senkrecht aufeinander, dann ist die Herstellung einer C=C-Doppelbindung zwischen den die Phenylringe verknüpfenden C-Atomen ausgeschlossen, es kann sich in einem solchen Fall keine chinoiden Grenzordnung ausbilden. Damit entfällt die Möglichkeit, daß ein in p, p'-Stellung wie der TSCHITSCHIBABINSche Kohlenwasserstoff substituiertes System durch Chinoidierung dem Biradikalzustand ausweichen kann. Derartige Verbindungen müßten als echte para-Biradikale existenzfähig sein.

Verbindungen dieser Art liegen in den *atropisomeren Diphenylen* vor. E. MÜLLER und H. NEUHOFF¹ gelang es, in dem *o, o'-Tetrachlor-p, p'-bis(diphenylmethyl)-diphenyl* ein solches Biradikal mit paraständigen „freien Valenzen“ darzustellen.



Die magnetischen Messungen benzolischer Lösungen dieses Diphenyl-derivates ergaben den erwarteten Paramagnetismus. Diese Verbindung ist daher ein *echtes Biradikal*. In einer 2,5proz. benzolischen Lösung sind etwa 30% biradikalische Anteile bei 80° vorhanden², in einer 8proz. Lösung bei 80° ≈ 7%. Bei der Berechnung des Paramagnetismus ist nur das Vorhandensein eines paramagnetischen Zustandes berücksichtigt worden, da ein diamagnetischer Grundzustand wie beim SCHLENKSchen Kohlenwasserstoff nicht denkbar ist. Aus der Temperaturabhängigkeit der Dissoziationskonstanten läßt sich die Dissoziations-

¹ MÜLLER, E.: Naturwiss. **25**, 554 (1937) — B. **72**, 2063 (1939).

² Nach THEILACKER [B. **73**, 33 (1940)] soll in diesen Biradikalen aus Gründen der Valenzwinkelablenkung keine Dimerisation zu einem 20-Ring, sondern eine kettenförmige Polymerisation stattfinden. Sichere experimentelle Gründe lassen sich hierfür bis jetzt nicht beibringen. An der grundsätzlich richtigen Möglichkeit mittels magnetischer Befunde den Biradikalzustand nachzuweisen, ändert auch eine etwaige kettenförmige Polymerisation des Biradikals nichts.

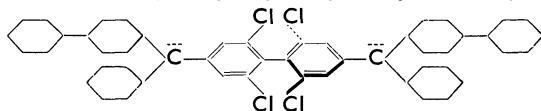
wärme zu etwa 25 Cal abschätzen, d. h., da es sich um ein Biradikal handelt, ist zur Spaltung jeder „Äthan“-C—C-Bindung der Betrag von 12,5 Cal erforderlich. Der Wert ist dem für die Spaltung des Hexaphenyläthans ermittelten sehr ähnlich, zeigt also, daß in beiden Stoffklassen grundsätzlich gleiche Verhältnisse herrschen. Dafür sprechen auch die übrigen Eigenschaften des atropisomeren Biradikals. So ist diese Verbindung in festem Zustand farblos und liefert orangegelbe, benzolische Lösungen, deren Farbe sich beim Erwärmen nach Rotbraun vertieft. *Damit ist zum erstenmal in Bestätigung der obigen Überlegungen ein Kohlenstoffbiradikal aufgefunden worden, das mit seinen paraständigen freien Radikal-C-Atomen dem ursprünglich als Biradikal angesehenen TSCHITSCHIBABINSchen Kohlenwasserstoff entspricht.* Im Verhalten beider Stoffe ist aber ein großer Unterschied zu bemerken. Der TSCHITSCHIBABINSche Kohlenwasserstoff ist intensiv farbig, diamagnetisch, chinoid zu formulieren, das atropisomere Analogon ist in festem Zustand farblos, gibt orangefarbene Lösungen, ist paramagnetisch und somit ein wahres Biradikal. Es verhält sich analog dem SCHLENKSchen Kohlenwasserstoff als ein *doppeltes Triphenylmethyl*. Jede Molekülhälfte erscheint so, als ob die andere nicht vorhanden wäre. Wir haben zwar eine Bindung zwischen den beiden Phenylkernen, sie ist aber für π -Elektronen gesperrt! Ein mesomerer Ausgleich setzt voraus, daß alle C-Atome in *einer* Ebene liegen können¹.

Wirkliche Kohlenstoffbiradikale bieten daher im grundsätzlichen nichts Neues gegenüber den einfachen Monoradikalen. Nur sind sie äußerst selten, da der Bindungsausgleich der beiden Einzelelektronen auf die verschiedenste Weise erfolgen kann. Erst unter Berücksichtigung dieser Tatsachen gelingt es, wahre Kohlenstoff-Biradikale synthetisch darzustellen. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß in einem, dem Triphenylmethyl entsprechenden Atropisomeren ein 100proz. Biradikal erhältlich sein wird².

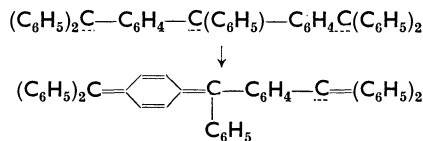
Die für den TSCHITSCHIBABINSchen Kohlenwasserstoff vorliegenden quantenmechanischen Berechnungen bestätigen die Existenzfähigkeit atropisomerer C-Biradikale; denn sie gelten nur für den Fall einer

¹ ARNDT, F., u. B. EISTERT: B. **72**, 206 (1939). (Vgl. Kap. V, S. 314.)

² Das o, o'-Tetrachlor-p, p'-bis(phenyl-xenylmethyl)-di-phenyl:

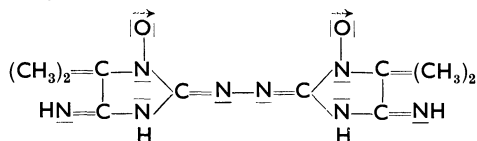


ist in Bestätigung der obigen Überlegungen in 2,7proz. benzolischer Lösung bei 80° zu etwa 37% als echter biradikalischer Anteil vorhanden. MÜLLER, E., u. E. TRETZ: Naturwiss. **28**, 189 (1940). Ein Triradikal der folgenden Formel entsteht nach E. CONNERADE nicht, sondern gleicht sich zum elektronenisomeren Monoradikal aus:



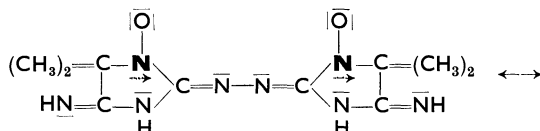
koplanaren Einstellung beider Phenylkerne. Stehen die Phenylkerne senkrecht aufeinander, so verschwindet die Kopplungsmöglichkeit der beiden Molekülhälften durch π -Elektronen, es muß eine stabile Biradikal-anordnung auftreten.

Auch in der Reihe der Stickstoffverbindungen ist ein *N-Biradikal* aufgefunden worden. Es ist das schon lange bekannte, von O. PILOTY dargestellte *Porphyridin*:

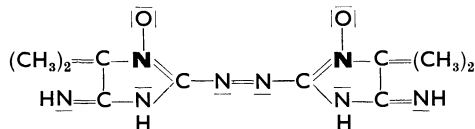


Die magnetische Untersuchung ergibt bei Zimmertemperatur und höheren Temperaturen einen Paramagnetismus entsprechend dem Vorhandensein von zwei unkompensierten Einzel-Elektronen¹. Mit abnehmender Temperatur nimmt der Paramagnetismus stark ab. Es gilt nicht mehr das CURIE-WEISS-Gesetz, der Δ -Wert beträgt etwa -100° . Die Temperaturabhängigkeit des Paramagnetismus entspricht vielmehr dem Fall, daß ein diamagnetischer Grundzustand bei höheren Temperaturen in einen angeregten, paramagnetischen Zustand übergeht. Aus der Temperaturabhängigkeit des scheinbaren magnetischen Moments kann man den Energieunterschied zu ungefähr 0,6 Cal abschätzen. Die wahrscheinlichste Deutung dieser Verhältnisse ist folgende:

Bei höheren Temperaturen liegt das Porphyridin als wirkliches N-Biradikal vor, das bei tieferen Temperaturen durch Elektronenverschiebung in eine diamagnetische Grenzanordnung übergeht:



Die beiden hervorgehobenen N-Atome haben ein Elektronenseptett: paramagnetisches Biradikal



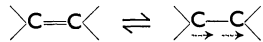
Die beiden hervorgehobenen N-Atome haben ein Elektronenoktett: diamagnetisch, kein Biradikal

Wir finden bei den N-Biradikalen die Neigung wieder, in eine elektromere, diamagnetische Grenzanordnung überzugehen. Ebenso wie bei den Monoradikalen führt die Anwesenheit der Stickstoffatome zu besonderen Möglichkeiten des Bindungszustandes. Eine Abhängigkeit des reaktiven Verhaltens und der Farbe von der Art des Magnetismus hat sich nicht feststellen lassen. Andere N-Biradikale sind bisher noch nicht bekanntgeworden.

¹ Vgl. auch R. KUHN, W. FRANKE u. H. KATZ: Naturwiss. **22**, 808 (1934). — MÜLLER, EUGEN, u. I. MÜLLER-RODLOFF: A. **521**, 81 (1935).

Auf die wichtige Frage der Konstitution von Halbinonen, die wie das WURSTERSche Rot und andere Verbindungen unter bestimmten Bedingungen freie Radikale darstellen, kann hier nur hingewiesen werden¹ (vgl. Kap. VI, S. 367).

Wie aus den obigen Darlegungen hervorgeht, hat das magnetische Verhalten bei der Erforschung des Bindungszustandes von C- und N-Biradikalen wichtige Erkenntnisse geliefert. Insgesamt kann man aus dem gesammelten Tatsachenmaterial schließen, daß die Hypothese der „Valenztautomerie“ zwischen normaler und Biradikalform



nur in sehr seltenen, besonderen Fällen verwirklicht ist. Dann führt sie zu echten Biradikalen, die den entsprechenden Verbindungen aus der Reihe der Monoradikale weitgehend im physikalischen und chemischen Verhalten gleichen. Für den Bindungszustand einer normalen >C=C< -Doppelbindung gilt daher, daß zur Erklärung des chemischen und physikalischen Verhaltens diese Mesomerie unter Ausbildung von echten Biradikalen ausscheidet. Als Grenzanordnungen der Äthylene bleiben die polaren Anordnungen sowie die „entkoppelten“ Formeln mit antiparallelen Spins übrig.



Mit diesen Grenzformeln läßt sich das Verhalten der Äthylene und Aromaten im Einklang mit allen Erfahrungen beschreiben.

Ausgehend von organisch-präparativen Fragestellungen gelangte man durch einen Zufall zur Entdeckung des ersten freien Radikals. Es folgte dann eine Zeit glänzender experimenteller Erfolge, wobei von den verschiedensten Seiten eine Unsumme von Erfahrungen zusammengetragen wurde. Einer zusammenfassenden und widerspruchsfreien Deutung dieser abnormen Bindungsverhältnisse, vor allem des Kohlenstoffs und Stickstoffs, stand namentlich die unklare Fassung des „Valenzbegriffs“ hindernd im Wege, so daß letzten Endes die zahlreichen Ergebnisse unverstanden blieben und das Interesse der Forschung sich anderen Gebieten zuwandte. Durch die Entwicklung neuer atomtheoretischer Vorstellungen von seiten der Physik sowie durch die zeitlich früher liegende, auf chemischen Tatsachen fußende Mesomerielehre, ist eine vertiefte Beschreibung des besonderen Bindungszustandes der Radikale möglich geworden. Gleichzeitig gab die neuere Entwicklung der *Organomagnetochemie* der theoretischen Physik die Möglichkeit, an Hand bestimmter Versuchsergebnisse die Richtigkeit der theoretischen Vorstellungen zu beweisen. Damit ist nicht nur eine weitergehende Deutung des vorliegenden Tatsachenmaterials erreicht worden, sondern der heutige Stand unserer Kenntnisse regt zu neuen Versuchen an, so in Wahrheit den inneren Wert einer guten Theorie widerspiegelnd.

¹ WEITZ, E.: Ang. Ch. **38**, 1110 (1925) — Z. El.Ch. **34**, 538 (1928). — MICHAELIS, L., u. Mitarb.: Trans. electrochem. Soc. **71** (1937) — Am. Soc. **59**, 2460 (1937); **60**, 202 (1938); **61**, 1981 (1939) — J. biol. Chemistry **116**, 587 (1936); **119**, 133 (1937).

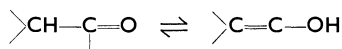
V. Intramolekulare Änderungen der Struktur.

Während wir uns in den vorangehenden Kapiteln eingehend mit den Bindungsverhältnissen der Atome in organischen Molekülen und den Änderungen der Bindungsanordnung bei gleichbleibender Reihenfolge der Atome beschäftigt haben, wenden wir uns jetzt den Erscheinungen zu, bei denen die *Reihenfolge* der *Atome* sich teils freiwillig *ändert*, teils unter der Einwirkung von Reagentien geändert wird. Wir werden sehen, daß hierbei diejenigen Kräfte, die für die Änderungen der Bindungsverteilung verantwortlich sind, also die *induktiven* und namentlich die *elektromeren* Effekte, ebenfalls eine ausschlaggebende Rolle spielen.

Der wichtigste Sonderfall dieses großen Gebietes der molekularen Umlagerungen ist die mit dem Namen „*Tautomerie*“ gekennzeichnete Erscheinung, der eine ausführlichere Darstellung gewidmet sein soll¹.

A. Tautomere Umlagerungen.

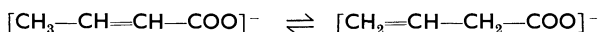
Der Name Tautomerie wurde von LAAR² geschaffen zur Kennzeichnung der Eigenschaft gewisser Verbindungen bei Umsetzungen im Sinne zweier oder mehrerer Formeln zu reagieren³. So fand z. B. A. v. BAEYER⁴ im Isatin eine Substanz, die Derivate von zwei strukturverschiedenen isomeren Formeln liefert. In der Folgezeit wurden eine große Reihe solcher zur Tautomerie fähiger Verbindungen aufgefunden. CLAISEN⁵, WISLICENUS⁶, KNORR⁷ u. a. gelang es, von gewissen Diketonen und Ketoestern zwei isomere Formen herzustellen. Aus den chemischen und physikalischen Eigenschaften wurde für diese isomeren Verbindungen eine Keto- bzw. Enolstruktur abgeleitet, die in einem Gleichgewicht miteinander stehen:



Ähnliche Erscheinungen wurden von HANTZSCH und SCHULTZE⁸ am Phenylnitromethan



sowie von FITTIG⁹ bei der Umwandlung von Salzen organischer Säuren, z. B.



¹ Eine neue Darstellung dieses Gebietes siehe B. EISTERT: Buch, S. 38ff.

² LAAR: B. **18**, 648 (1885).

³ Heute würden unter diese Definition auch die Erscheinungen der Mesomerie fallen. Zur Klärung der Begriffe versteht man daher unter Tautomerie nur die Gleichgewichterscheinungen zwischen stofflich verschiedenen Individuen; vgl. auch später S. 321.

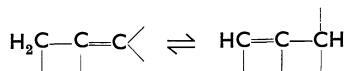
⁴ BAEYER, A. v.: B. **16**, 2188 (1883). ⁵ CLAISEN: Z. B.: A. **291**, 25 (1896).

⁶ WISLICENUS: A. **291**, 147 (1896). ⁷ KNORR: A. **293**, 70 (1896).

⁸ HANTZSCH, A., u. SCHULTZE: B. **29**, 699, 2251 (1896).

⁹ FITTIG: B. **24**, 82 (1891). — LINSTEAD, R. P. u. Mitarb.: Soc. **1932**, 115; **1933**, 557, 561, 568, 577, 580, 612; **1934**, 1994, 1995, 2001. — INGOLD, C. K., C. L. WILSON u. E. DE SALAS: Soc. **1936**, 1328. — Vgl. auch W. HÜCKEL: Grdlg. 2. Aufl., Bd. I, 201.

beobachtet. Letzteres ist ein Sonderfall der sog. „Drei-Kohlenstoff-Tautomerie“:

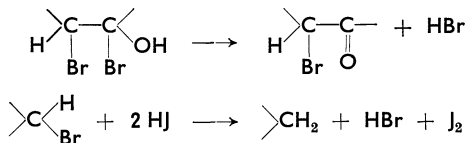


Das bekannteste und am besten untersuchte Beispiel einer tautomeren Verbindung ist der *Acetessigester*, dem von GEUTHER¹, der diese Substanz 1863 entdeckte, eine Enolformulierung, dagegen von FRANKLAND² sowie später von WISLICENUS³ eine Ketoformel zuerteilt wurde. In seinen Reaktionen verhält sich der Acetessigester so, als besitze er bald die eine, bald die andere Konstitution:



Die Frage, welche Formel dem Acetessigester selbst zukomme, wurde durch die Untersuchungen von KNORR⁴ beantwortet, dem es im Jahre 1911 gelang, beide Formen in Substanz darzustellen. Die reine Ketoform krystallisiert aus Lösungen des Esters in organischen Lösungsmitteln bei -78° aus, gibt keine Farbreaktion mit FeCl_3 und reagiert nicht mit Brom in Übereinstimmung mit ihrer Strukturformel, die keine $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung enthält. Setzt man aber aus der Natriumverbindung des Acetessigesters bei -78° mit trockenem Chlorwasserstoff den Ester in Freiheit, so entsteht die reine Enolverbindung, die sofort mit FeCl_3 oder mit Brom reagiert. Beim Aufbewahren wandeln sich beide Formen mit großer Geschwindigkeit in ein und dasselbe Substanzgemisch, den gewöhnlichen Acetessigester, um.

Die quantitative Ermittlung des Enolgehaltes einer solchen Gleichgewichtsmischung gelang K. H. MEYER⁵ durch Bromtitration in Gegenwart von Jodwasserstoffsäure, wobei das gebildete Bromid unter Jodabscheidung zum Ausgangsester reduziert wird:



Das gebildete Jod wird in üblicher Weise mit Thiosulfat bestimmt.

Durch diese sehr rasch und quantitativ verlaufende Reaktion wurde der Enolgehalt im Gleichgewichtsgemisch des Acetessigesters zu etwa 7% bestimmt. Andere Verbindungen, wie z. B. das Acetylaceton, enthalten $\approx 80\%$, Benzoylaceton sogar $\approx 98\%$ Enolform. Dagegen konnte im Malonester praktisch keine Enolform nachgewiesen werden.

Bei der systematischen Untersuchung dieses Gebietes ergaben sich gewisse Gesetzmäßigkeiten über die *Lage des Keto-Enol-Gleichgewichts*

¹ GEUTHER: Göttinger Anzeigen **1863**, 281 — Jahresber. f. Chemie **1863**, 323.

² FRANKLAND: A. **135**, 217; **138**, 204 u. 328.

³ WISLICENUS: A. **186**, 163 (1877).

⁴ KNORR: B. **44**, 1138 (1911).

⁵ MEYER, K. H.: B. **44**, 2718 (1911); **45**, 2843 (1912).

dieser Verbindungen in flüssigem oder gelöstem Zustand. Das Gleichgewicht ist abhängig:

1. von der Temperatur,
2. von der Konstitution der Verbindung, z. B.

Substanz	% Enol	Substanz	% Enol
$\text{CH}_3(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	0	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	29,2
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	7,4	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOCOC}_2\text{H}_5$	88
$\text{CH}_3\text{COCH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)$	3,1	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	76
CH_3		$\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_3$	0,2
		$\text{CH}_3\text{COCH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	64

3. von der Natur des Lösungsmittels:

Lösungsmittel	Temperatur	Acetessigester	Acetylaceton
		% Enol	% Enol
Wasser	0°	0,4	19
Chloroform	20°	8,2	79
Benzol	20°	18	85
Hexan	20°	48	92

Zwischen dem erreichten Gleichgewicht und der Löslichkeit der beiden isomeren Formen besteht nach VAN'T HOFF und DIMROTH folgende einfache Beziehung:

$$\frac{[C_{\text{Enol}}]}{[C_{\text{Keto}}]} = \frac{L_{\text{Enol}}}{L_{\text{Keto}}} \cdot G.$$

Das Verhältnis der Konzentrationen beider Formen ist beim Gleichgewichtszustand in einem Lösungsmittel gleich dem Verhältnis der Löslichkeiten in dem betreffenden Medium, multipliziert mit einer Konstanten G . G ist unabhängig vom Lösungsmittel, aber charakteristisch für das betreffende Isomerenpaar. Da das sich einstellende Gleichgewicht hier direkt abhängig ist von der Umlagerungsgeschwindigkeit beider Formen ineinander, so ergibt sich zugleich ein Zusammenhang zwischen Isomerisationsgeschwindigkeit und Löslichkeit¹.

Aus diesen Untersuchungen folgt, daß es *Verbindungen gibt, die sich bis zu einem bestimmten Gleichgewicht in isomere Stoffe umwandeln*, die sich voneinander nur durch *den Sitz eines Atoms* — insbesondere wie in obigen Fällen eines H-Atoms — und durch *die Anordnung der Bindungen* unterscheiden. *Diese Erscheinung nennt man Tautomerie.*

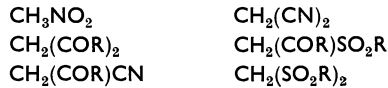
In vielen Fällen lassen sich beide tautomeren Substanzen isolieren. Sie unterscheiden sich durch ihren Energieinhalt, in ihren Löslichkeiten, Schmelzpunkten, Krystallformen, Dipolmomenten, durch die Lichtabsorption und im chemischen Verhalten.

Die tautomere Umlagerung hat nach dem Obigen zur Voraussetzung, daß in einem Molekül eine Atombindung, z. B. die CH- oder OH-Bindung, gelockert ist, so daß sich das H-Atom ablösen und an eine

¹ MEYER, K. H.: A. **380**, 229 (1911) — B. **47**, 826 (1914). — DIMROTH, O.: A. **377**, 127 (1910); **399**, 91 (1913).

andere Stelle im Molekül „wandern“ kann. Der Wasserstoff ist in solchen Verbindungen „beweglich“ geworden.

Eine solche „Beweglichkeit“ des Wasserstoffs äußert sich am deutlichsten in der *Alkalilöslichkeit* der Stoffe. Man kennt eine ganze Reihe von Atomgruppen, die ein benachbartes H-Atom „beweglich“, sauer machen. Es sind dies vor allem die Gruppen NO₂, CO, CN, SO₂, deren einmalige oder wiederholte Einführung in das Methan zu Substanzen mit beweglichem Wasserstoff führt:



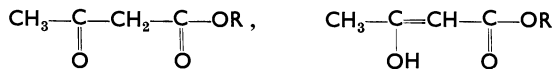
Durch die Anwesenheit dieser „acidifizierenden“ Gruppen wird die außerordentlich kleine Dissoziationskonstante des Methans¹ — ebenso wie die des Wassers — außerordentlich erhöht, die Verbindungen nehmen daher einen nachweisbaren Säurecharakter an.

HOH	RCOOH	RSO ₂ OH
Diss.-Konstante: 10 ⁻¹⁴	∞ 10 ⁻⁵	∞ 10 ⁻¹

Es lag daher nahe, die Alkalilöslichkeit solcher Stoffe auf einen Ersatz der direkt am Methan C-Atom befindlichen H-Atome durch Alkalimetalle zurückzuführen.

Dieser Auffassung stand aber die von CLAISEN² u. a. gefundene Tatsache gegenüber, daß von zwei isolierten, tautomeren Verbindungen immer nur die eine, und zwar die *Enolform*, sich sofort in Laugen löst. Wegen des Vorliegens eines Gleichgewichts beider tautomerer Formen wurde daher geschlossen, daß allgemein die Alkalilöslichkeit und damit die Acidität auf dem voraufgehenden freiwilligen Übergang in die saure Enolform beruht. Selbst dann, wenn die vorhandene Enolmenge äußerst gering sei, würde sie durch Salzbildung abgefangen und müsse sich infolge erneuter rascher Einstellung des Gleichgewichts so lange nachbilden, bis die gesamte Verbindung in das Alkalisalz umgewandelt sei. Den Zusammenhang zwischen Acidität und Enolisierungsbestreben sah CLAISEN darin, daß mit steigender Acidifizierung der Methanwasserstoffatome durch eine geeignete Gruppe R auch die „Wanderungs“-tendenz des Wasserstoffs zum Sauerstoff ansteige, wo jetzt die volle Acidität entwickelt werde.

Im Gegensatz zu dieser Auffassung wies J. THIELE³ vom Standpunkt seiner „Partialvalenz“-hypothese darauf hin, daß für die Enolisierung und damit auch für die Acidität das Bestreben maßgebend sei, ein konjugiertes System herzustellen. Denn in der Ketoform einer β-Dicarbonylverbindung, z. B. im Acetessigester, liegen zwei isolierte Doppelbindungen vor, in der Enolform dagegen zwei konjugierte.



¹ Von G. SCHWARZENBACH zu 10⁻³⁴ angegeben: Ph. Ch. (A) **176**, 151 (1936).

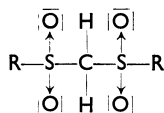
² CLAISEN: Zit. S. 305.

³ THIELE, J.: A. **306**, 119 (1899).

Nach der THIELESchen Auffassung enolisiert also die eine Ketogruppe, während die andere als „Konjugationspartner“ das konjugierte Bindungssystem herstellt. Es sind nach dieser Theorie daher mindestens 2 Ketogruppen an demselben Methankohlenstoff erforderlich, um eine freiwillige Enolisierung zu ermöglichen.

Die Ursache der Acidität einer Verbindung sehen wir heute in ihrem Vermögen, Wasserstoffionen, also Protonen, abzuspalten. Somit erscheint der Vorgang der Enolisierung als eine Protonenwanderung, *Prototropie*¹, und nicht als Wanderung eines neutralen Wasserstoffatoms. In der Enolform dissoziiert das Proton schließlich leichter vom O-Atom ab und liefert so die beobachtete Acidität und Alkalilöslichkeit dieser Stoffe.

Einen grundsätzlich neuen Gesichtspunkt zur Beurteilung der *Acidität tautomerer Verbindungen* lieferten die neueren Untersuchungen von ARNDT¹ und MARTIUS. Nach der Elektronentheorie ist es unmöglich, daß Sulfonylverbindungen in eine *Enol*-form übergehen können wegen des Nichtvorhandenseins einer Doppelbindung. Denn in der SO₂-Gruppe liegen, wie schon früher dargelegt wurde, nur semipolare Bindungen vor, z. B.



Trotz der Unmöglichkeit, Enolformen zu bilden, sind diese Verbindungen *stark sauer*. Ihre Acidität muß daher eine reine C—H-Acidität sein. Dafür sprechen die von ARNDT² durchgeführten Methylierungsversuche sulfonylhaltiger Verbindungen mit Diazomethan, bei denen quantitativ C-Methylderivate erhalten werden, sowie die Festlegung der Gültigkeitsgrenzen der üblichen Enolreaktionen mit Brom bzw. Eisenchlorid.

Allerdings ist erst zu untersuchen, unter welchen Bedingungen man den Sitz eines beweglichen Protons mit Diazomethan bestimmen kann. Nach dem bei den aliphatischen Diazoverbindungen erläuterten reaktiven Verhalten des Diazomethans gegen Säuren ist es durchaus verständlich, daß das Methyl an die Stelle des „beweglichen“ Protons eingeführt wird, eine Tatsache, die bekanntlich nicht für die Alkylierung der Salze mit Dialkylsulfaten, Halogenalkylen usw. (vgl. weiter unten) gilt.

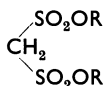
Bei der Methylierung mit Diazomethan ist zu beachten, daß an sich jede OH-Form wegen der größeren Elektronenaffinität des Sauerstoffs stets saurer sein muß als die entsprechende CH-Form. Daher muß sich neben dem etwa entstehenden C-Methylderivat immer das am Sauerstoff methylierte Produkt finden, falls im Gleichgewicht die OH-Form auch nur in denkbar geringsten Mengen vorliegt. Dagegen

¹ Die Annahme, daß die Wanderung des H ionogen ist, wurde bereits 1902 von LAPWORTH gemacht. Soc. **1902**, 1520.

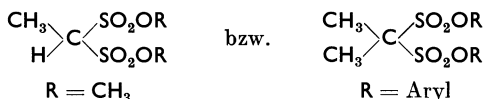
² ARNDT, F.: A. **499**, 228 (1932). — Vgl. auch F. ARNDT: C. r. Ann. Soc. Turque, Sci. Phys. Natur. **1935/36**, Nr 4, 48—68.

kann sich ein C-Methylderivat nur bei genügender Acidität bilden, selbst dann, wenn praktisch reine CH-Verbindung vorliegt. Weiterhin kommt die Reaktion des CH_2N_2 mit Carbonylverbindungen unter Äthylenoxydbildung in Betracht, ohne daß eine Enolisation vorausgehen muß¹.

Verbindungen mit Sulfonylgruppen, z. B.



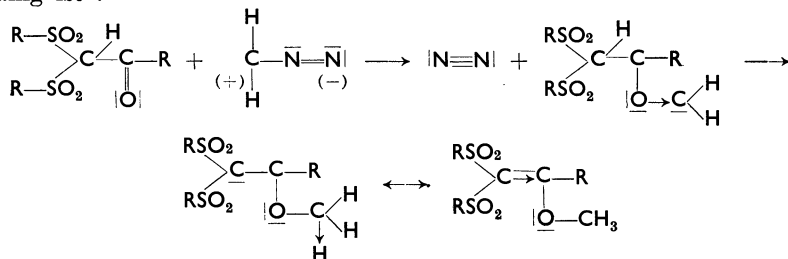
lieferten bei der Reaktion mit Diazomethan die entsprechenden C-Methyl-derivate:



Trotz der Unmöglichkeit, Enolformen zu bilden, sind diese Sulfonylverbindungen stark sauer und bilden so ein drastisches Beispiel gegen die CLAISENSche Auffassung der allgemeinen Enolacidität.

Eine Enolacidität zeigen dagegen die Verbindungen mit CO-Gruppen wegen der dort vorhandenen Doppelbindung. Ferner tritt grundsätzlich auch eine direkte CH-Acidität auf, wengleich in viel geringerem Maße als bei den sulfonylhaltigen Verbindungen. Man erhält daher mit CH_2N_2 in bestimmten Fällen neben dem üblichen Enoläther auch die C-Methylverbindung. ARNDT konnte hierbei sicher die Möglichkeit ausschließen, daß die gefundenen C-Methyl-derivate etwa durch nachträgliche Umlagerung primär gebildeter O-Methylverbindungen entstanden sind.

Die Untersuchung von Verbindungen, die neben einer CO-Gruppe noch eine oder mehrere Sulfonylgruppen enthalten, ergab, daß in diesen Stoffen zwar keine Spur von Enol mit den üblichen Reagenzien nachgewiesen werden kann, obwohl mit CH_2N_2 Derivate der Enolform entstehen. Hier erfolgt der Angriff des Diazomethans sehr wahrscheinlich direkt an der nichtenolisierten Carbonylgruppe. Durch diese „indirekte Methylierung“ wird die Ausbildung eines Enolsystems bewirkt, das ohne Festlegung durch die Methylgruppe nicht für sich existenzfähig ist².



¹ Vgl. ARNDT u. EISTERT: B. 68, 196, 208 (1935). — ARNDT u. AMENDE: Mh. Chem. 59, 212 (1932).

² Vgl. ARNDT, AMENDE: Mh. Chem. 59, 202 (1932); — ARNDT u. MARTIUS: A. 499, 250 (1932).

Diesen Weg der „indirekten Methylierung“ geht nach ARNDT und ROSE¹ auch die Reaktion von Diazomethan mit Nitroverbindungen.

Aus diesen Versuchen kann man den Schluß ziehen, daß eine Sulfonylgruppe trotz des zweifellos vorhandenen stark acidifizierenden Einflusses keine Enolisierung einer mit ihr verbundenen CHCO-Gruppe hervorruft, da in der Sulfonylgruppe wegen des Fehlens von Doppelbindungen ein konjugiertes System nicht ausgebildet werden kann.

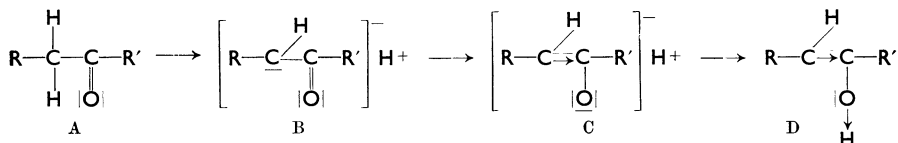
Diese Tatsache bestätigt die elektronische Auffassung des Bindungszustandes der Sulfonylgruppe und zeigt andererseits, daß das THIELEsche Konjugationsprinzip für alle wirklich enolisierenden Verbindungen gültig ist. Denn dort, wo nach der Elektronentheorie kein Konjugationspartner vorhanden ist, erfolgt keine freiwillige Enolisierung.

Es gilt demnach für die freiwillig erfolgende Enolisierung das THIELEsche Konjugationsprinzip, andererseits ist im Gegensatz zur CLAISENSchen Auffassung auch eine direkte CH-Acidität, also Protonenbeweglichkeit am Kohlenstoff möglich.

1. Theorie der Enolisierung und Substituentenwirkung.

Auf Grund ihrer Versuche kommen ARNDT und MARTIUS² zu folgender *Theorie der Enolisierung*:

Um zunächst den Einfluß des Lösungsmittels auszuschalten, denke man sich das Tautomeriegleichgewicht im verdünnten Gaszustande vorliegend. Der Vorgang der Enolisierung eines Ketons läßt sich formal in die folgende Reihe von Teilvorgängen zerlegen:



Aus der Ketoform A löst sich ein Proton ab, es entsteht das Anion B. In B findet eine Verschiebung von Elektronen statt zu C, dem Anion des Enols. Schließlich wird das Proton vom Sauerstoff eingefangen, es entsteht das Enol D.

Wie sieht die Energiebilanz dieses Vorgangs aus?

Da eine CH-Bindung an sich fester ist als eine OH-Bindung, würde der Übergang des Protons vom Kohlenstoff zum Sauerstoff eine Erhöhung der freien Energie des Systems bedeuten. Wenn daher die beobachtete freiwillige Enolisierung stattfindet, dann muß ein anderer energieliefernder Vorgang sich abspielen, der dem zum Übergang CH → OH erforderlichen Energieaufwand zum mindesten gleichkommt.

Für das Tautomeriegleichgewicht gilt nun:

$$(1) \quad \frac{[\text{EH}]}{[\text{CH}]} = \frac{[\text{E}^{-}]}{[\text{C}^{-}]} \cdot \frac{K_{\text{CH}}}{K_{\text{EH}}}$$

und

$$K_{\text{CH}} = \frac{[\text{H}^{+}][\text{C}^{-}]}{[\text{CH}]}, \quad K_{\text{EH}} = \frac{[\text{H}^{+}][\text{E}^{-}]}{[\text{EH}]},$$

¹ ARNDT u. ROSE: Soc. 1935, 1.

² ARNDT u. MARTIUS: Zit. S. 310.

worin H^+ das Proton, EH und CH die Enol- und Ketoform, E^- und C^- ihre Anionen und K_{EH} bzw. K_{CH} die Dissoziationskonstanten der Enol- und Ketoform bedeuten¹. Die K -Werte sind ein Maß der absoluten, vom Lösungsmittel unabhängigen Acidität.

Aus der obigen Gleichung folgt für die freie Energie des absoluten, lösungsmittelfreien Übergangs Keto-Enol, also für die Enolisierungstendenz der Ausdruck:

$$RT \ln \frac{[EH]}{[CH]} = RT \ln \frac{[E^-]}{[C^-]} + RT \ln \frac{[K_{CH}]}{[K_{EH}]} \quad \text{bzw.}$$

$$(2) \quad RT \ln \frac{[EH]}{[CH]} = RT \ln \frac{[E^-]}{[C^-]} - (RT \ln K_{EH} - RT \ln K_{CH}).$$

Auf der rechten Seite der Gleichung (2) bedeutet das erste Glied die freie Energie beim Übergang des Keto- in das Enol-Elektronensystem (Bindungsänderung in den Anionen!). Diese Energie bezeichnet ARNDT als „enotropen“ oder allgemein „elektromeren“ Effekt der Molekel. Es ist dies in der Sprache der THEILESchen Theorie „das Konjugationsbestreben“ des Moleküls.

$RT \ln K_{EH}$ ist die zur Spaltung des Enols in Enol-Anion und Proton aufzuwendende Arbeit, $-RT \ln K_{CH}$ der Energiegewinn beim Zusammentritt von Keto-Anion und Proton zur undissoziierten Ketoform². Der negative eingeklammerte Ausdruck der obigen Gleichung ist demnach der Arbeitsaufwand für den Übertritt eines Protons vom Kohlenstoff an den Enol-Sauerstoff. Diese zu leistende Arbeit wird „prototroper Arbeitsaufwand“ genannt. Die Gleichung (2) besagt daher:

Die Enolisierungstendenz ist gleich dem elektromeren Effekt ($-E$ -Effekt) der Molekel, vermindert um den prototropen Arbeitsaufwand.

In Wirklichkeit liegen die Verhältnisse nicht ganz so einfach, da man die Tautomeriegleichgewichte im allgemeinen in Lösungen untersucht, wo sie durch das Lösungsmittel stark beeinflusst werden. Wegen der von K. H. MEYER³ festgestellten Parallelität des Lösungsmiteleinflusses auf die „Enolkonstanten“ aller enolisierbaren Systeme wird aber die für verdünnte gasförmige Systeme abgeleitete Beziehung auch in guter Annäherung für gelöste Moleküle Geltung haben. Diese neu gewonnenen Erkenntnisse lassen folgende Schlüsse zu:

1. In einem neutralen Medium erfolgt eine freiwillige Enolisierung nur dann, wenn der $-E$ -Effekt größer als der prototrope Arbeitsaufwand

¹ Da im Keto- und Enol-Anion die gegenseitigen Atomlagen und Atomabstände verschieden sind, kann ihr mesomeres Ausgleich nicht augenblicklich erfolgen. Man darf also mit den elektromeren Ionen in die Rechnung eingehen. Vgl. JENSEN, sowie ARNDT u. EISTERT: B. **72**, 209, 211 (1939); sowie später S. 314.

² Die Energie der H-Bindung in der Enolform von Verbindungen wie Acetessigester wird von KISTIAKOWSKY auf ≈ 10 Cal geschätzt. Am. Soc. **60**, 440 (1938).

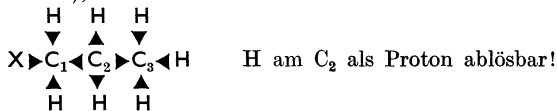
³ MEYER, K. H.: B. **47**, 828 (1914). $\frac{[Enol]}{[Keto]} = E \cdot L$, wo E die „Enolkonstante“ nur von der tautomeren Substanz und L , die „desmotrope Lösungsmittelkonstante“, nur von dem Lösungsmittel abhängt. E ist ein zahlenmäßiger Ausdruck für die „Enolisierungstendenz“. Vgl. dazu ARNDT u. MARTIUS: A. **499**, 230 u. 254 (1932). Die Enolkonstante E ist das G der früher erwähnten DIMROTHSchen Gleichung.

ist. Letzterer wird um so kleiner, je geringer die Unterschiede in den Aciditäten von Keto- und Enolform sind. Da immer die OH-Acidität größer als die CH-Acidität ist, wird der prototrope Arbeitsaufwand bei Vergrößerung der Acidität der CH-Form geringer, d. h. je saurer die Ketoform ist, desto leichter findet die Enolisierung statt. Soweit bestätigen diese Befunde die CLAISENSCHE Auffassung. Ist aber der $-E$ -Effekt kleiner als der prototrope Arbeitsaufwand, dann findet *keine* Enolisierung mehr statt. Eine trotzdem beobachtete Acidität stammt daher *nur von der Ketoform*.

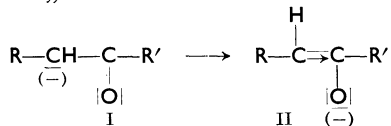
Auf welchen elektronentheoretischen Grundlagen beruhen die Acidität von CH- bzw. OH-Bindungen und der „elektromere“ Effekt?

Beide Fragen haben wir an anderen Stellen des Buches schon beantwortet (vgl. Kap. I, S. 67, Kap. II, S. 199). Sie seien noch einmal des Zusammenhangs wegen kurz gestreift.

Die „Beweglichkeit“ des Wasserstoffs einer CH- oder OH-Gruppe stellt eine Wirkung der induktiven (A- und F-) Effekte der „Schlüsselatome“ dar. Diese Atome (Cl, O, S, N) beanspruchen in ihren Bindungen am Kohlenstoff das gemeinsame Elektronenpaar so überwiegend, daß eine elektrische Unsymmetrie entsteht, die sich alternierend induktiv von Atom zu Atom (A-Effekt), aber vor allem direkt durch den Raum (F-Effekt) fortleitet und sich dem A-Effekt überlagert. Daher werden die in Nachbarstellung zum Schlüsselatom befindlichen CH-Bindungen gelockert, dieser Wasserstoff wird „beweglich“ (acidifiziert), er ist leicht als Proton ablösbar.



Der für den Übergang des Keto-Anions in das Enol-Anion verantwortlich zu machende „elektromere“ Effekt ist an die leichte Verschieb-



lichkeit der Doppelbindungs-Elektronen, also der π -Elektronen gebunden. Er ist grundsätzlich nur beim Vorhandensein von wahren Doppelbindungen (π -Elektronen) möglich. Seine Stärke hängt in dem obigen Beispiel von der Aufrichtungstendenz der C=O-Doppelbindung ab.

Dieser elektromere Effekt tritt nur dann in Erscheinung, wenn der Substituent, in unserem Falle die $-\text{CO}(\text{R}')$ -Gruppe, aus dem mesomeren System ein π -Elektronenpaar aufnehmen kann, es handelt sich demnach um den $-E$ -Effekt.

Die beiden Anionen I und II unterscheiden sich nur durch die verschiedene Anordnung von Elektronen, sie sind *elektromer* zueinander. Allerdings gilt dies nur für die fertigen Anionen, denn im Augenblick der Ablösung des Protons sind die Atomlagen der wirklichen Keto- und Enolformen verschieden voneinander und auch verschieden von denen im fertigen mesomeren Anion. Dieser Übergang in das mesomere

Anion braucht eine allerdings nur sehr kurze Zeit. Erst dann erhält man aus Keto- und Enolform das gleiche mesomere Anion¹ (vgl. S. 311). Die beiden Grenzformen des Anions werden schließlich durch den am C- oder O-Ion gebundenen Wasserstoff festgelegt.

Bevor wir in der Besprechung der Tautomerie fortfahren, seien diese für die *Voraussetzung der Mesomerie in aliphatischen Verbindungen* wichtigen Überlegungen näher erläutert.

Ist wie bei den elektromeren Grenzformeln (I u. II) ein einsames Elektronenpaar vorhanden, das an der Mesomerie des Gesamtsystems teilnehmen kann, so zwingt der mögliche Gewinn an Mesomerie-Energie die Substituenten in eine hierzu möglichst günstige Lage. Die Tetraederanordnung an dem substituierten C-Atom ist daher in diesen Verbindungen beim Übergang ins Anion nicht stabil. Die Verhältnisse können sich aber grundlegend ändern. Sind zwei dieser Substituenten einer beträchtlichen sterischen Beeinflussung von Faktoren unterworfen, die außerhalb des eigentlichen mesomeren Atomsystems liegen, dann kommt es nicht zur Aufgabe der tetraedrischen Anordnung, wie z. B. im Hydrinden (Mills-Nixon-Effekt, Kap. II, S. 192).

Allgemein folgt hieraus für die *Voraussetzung der Mesomerie* von zwei oder mehreren elektromeren Formeln:

1. Alle aneinandergebundenen Atome müssen die gleiche räumliche Reihenfolge aufweisen.

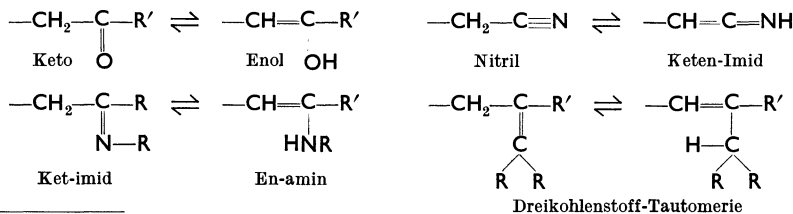
2. Nur die Elektronenverteilung in den Grenzformeln ist verschieden.

3. Die an den elektromeren Verschiebungen beteiligten Atome müssen in einer Ebene liegen können.

Nach diesen für die konstitutionelle Voraussetzung der Mesomerie allgemein wichtigen Überlegungen kehren wir zur weiteren Besprechung der Tautomerie zurück.

Beim Keto-Enol- bzw. dem umgekehrten Übergang ist immer erst der prototrope Arbeitsaufwand durch den genügend großen elektromeren -E-Effekt zu überwinden. Daher wird verständlich, daß die isolierten tautomeren Formen eine mehr oder weniger große Lebensdauer besitzen. Jede Form ist von der tautomeren und vom Gleichgewichtsgemisch durch einen bestimmten „Energieberg“ getrennt und dadurch selbständig, für sich existenzfähig.

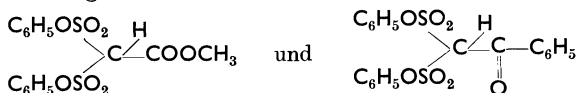
Der elektromere (-E-) Effekt wird von einer ganzen Reihe von Atomgruppen geliefert; z. B. sind folgende Anordnungen *grundsätzlich* tautomeriefähig²:



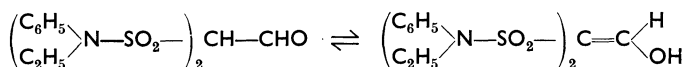
¹ Vgl. JENSEN, ARNDT u. EISTERT: B 72, 209, 211 (1939).

² Ob in *Wirklichkeit* Tautomerie vorliegt, hängt von sonstigen Faktoren ab. Vgl. die späteren Ausführungen S. 317.

Enthält das Molekül nur *eine* tautomeriefähige Gruppe, z. B. ein Carbonyl und weiter keinen „Konjugationspartner“, so ist der gesamte – E-Effekt gleich dem des Carbonyls. Dieser ist bei Keto- und Ester-carbonyl so gering, daß selbst die stärkst erreichbare Verringerung des Protonenwiderstandes durch Einführung von Sulfonylgruppen z. B. in den Verbindungen:

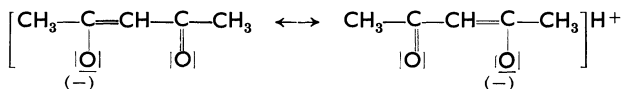


immer noch keine nachweisbare Enolisierungstendenz hervorruft. Für die Aldehydgruppe ist der – E-Effekt erheblich größer, da hier unter ähnlichen Bedingungen wie den eben genannten schon Enolisierung auftritt:



Wesentlich größer wird der – E-Effekt, wenn bei der Enolisierung ein konjugiertes System entstehen kann. Die hierbei zu gewinnende „Mesomerie“-Energie tritt also dann auf, wenn die beiden Gruppen der Reihe 2 in β -Stellung zueinander stehen (β -Aldehydester, β -Ketoester). Dann enolisiert die Gruppe mit dem größeren – E-Effekt, während die andere als Konjugationspartner erscheint. Je weiter beide Gruppen auf der linken Seite der Reihe 2 stehen, desto größer wird auch der Gesamtgewinn an Mesomerie-Energie beim Übergang in die Enolform.

In dem oben erläuterten Beispiel des *Acetylacetons* bewirkt der – E-Effekt des Ketocarbonyls trotz des entgegenstehenden beträchtlichen prototropen Arbeitsaufwands die Enolisierung. Die beobachtete Acidität der Verbindung ist daher praktisch reine Enolacidität. Der Enolgehalt eines Gleichgewichtsgemisches von Acetylaceton ist aber in allen Lösungsmitteln erstaunlich hoch, z. B. in CHCl_3 79% gegen 8% Enol-Acetessigester in dem gleichen Lösungsmittel (vgl. S. 307). Dies hat seinen Grund darin, daß in diesem besonderen Fall das Enol-Anion eine symmetrische Mesomerie („wahre Resonanz“) zeigt, so daß der Energiegewinn beim Übergang in das mesomere Enolsystem besonders hoch ist. Formelmäßig läßt sich dies folgendermaßen wiedergeben¹:



Vergrößert man die Mesomeriemöglichkeiten, indem z. B. auch das letzte H-Atom des Methankohlenstoffs durch eine CH_3CO -Gruppe ersetzt wird, so sind hier die reinen Enolformen sehr stabil und in Substanz darstellbar. Diese Enolform ist natürlich stark sauer, nicht oder nicht wesentlich aber die Ketoform der Keto-Carbonyle wegen des zu geringen A- und F-Effektes. Triacylmethane lösen sich daher noch nicht in wäßriger Natronlauge auf.

¹ Wobei das Proton in Scherenbindung „Chelation“ zu denken ist; vgl. im folgenden S. 320.

Führt man dagegen drei COOR-Gruppen an Stelle von H in das Methan ein, so ist der *Methantricarbonsäureester* (Ketoform!) infolge der sich verstärkenden A- und F-Effekte der COOR-Gruppen schon sauer genug, um in 2n-Sodalösung ein Salz zu bilden. Der geringe –E-Effekt der COOR-Gruppe hat andererseits zur Folge, daß der Ester nur zu 0,15% enolisiert ist (innere Mesomerie der Estergruppe vgl. Kap. II, S. 143). Die Acidität der Verbindung ist daher im wesentlichen der Protonenabspaltung aus der Keto-CH-Form zuzuschreiben. Mit CH_2N_2 erhält man übrigens 20% C-Methyl und 80% O-Methylderivat.

Sind nur zwei COOR-Gruppen am Methankohlenstoffatom wie im Malonester vorhanden, so sinkt die Acidität beträchtlich unter die des Methantricarbonsäureesters. *Malonester* ist in wäßrigem Alkali unlöslich. Wegen des recht geringen –E-Effektes der COOR-Gruppen tritt auch keine nachweisbare Enolisierung auf.

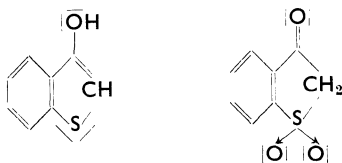
Entsprechend der obigen Reihenfolge der Substituenten bezüglich ihrer tautomerisierenden Wirkung ist auch der *Cyanessigester* nur schwach sauer. Wegen des zu kleinen –E-Effektes enolisiert die Verbindung nicht freiwillig¹.

Da die Nitrogruppe einen sehr geringen –E-Effekt besitzt, andererseits sehr stark protonenlockernd wirkt, ist das *Nitromethan* CH_3NO_2 zwar sauer (CH-Acidität), geht aber nicht freiwillig in das Enol – hier aci-Form genannt – über. Die aci-Form entsteht *nur* durch Ansäuern der Lösung des Alkalisalzes und geht rasch und *irreversibel* in die CH-Form über.

Besonders stark sind die elektromeren Effekte solcher Substituenten, die ein olefinisches oder vor allem ein aromatisches System mitbringen. Daher ist z. B. das *Phenol* praktisch reines „Enol“; seine Acidität ist aber nur gering ($K^{25^\circ} = 1,3 \cdot 10^{-10}$). Einführung von Gruppen mit großem A- und F-Effekt in das aromatische System steigert weiterhin die Acidität ($K^{18^\circ} = 1,51 \cdot 10^{-1}$ für Pikrinsäure).

Die besonders große Mesomeriefähigkeit „aromatischer“ Systeme und der dadurch verstärkte –E-Effekt kann auch in solchen Bindungssystemen auftreten, in denen von einem „einsamen Elektronenpaar“ (π -Elektronenpaar) eines Heteroringatoms die Rolle einer Doppelbindung des „kurzgeschlossenen“ konjugierten Systems übernommen wird.

Als Beispiel diene das *Oxythionaphthen*², das ein reines Enol darstellt. Sind dagegen die einsamen Elektronenpaare am Schwefelatom durch Sulfonbildung festgelegt, dann entsteht ein reines Keton mit ausschließlicher CH-Acidität:



¹ Zur Rolle der Cyangruppe in tautomeren Systemen vgl. F. ARNDT u. L. LOEWE: B. **71**, 1627 (1938).

² Vgl. ARNDT u. MARTIUS, S. 257; Zit. S. 310.

Aus diesen Darlegungen geht hervor, daß die empirisch gefundene Acidität einer tautomeriefähigen Verbindung in recht verwickelter Weise von der Konstitution abhängt. Fassen wir noch einmal kurz zusammen:

Bei nichtenolisierenden Verbindungen ist die empirische Acidität reine CH-Acidität, bei völlig enolisierten Stoffen dagegen reine OH-Acidität. Gerade bei den typisch tautomeren Verbindungen liegen die Verhältnisse aber anders. Hier setzt sich die empirische Acidität aus der beider tautomerer Formen zusammen. Dabei wächst der Anteil der Enolacidität mit steigendem —E-Effekt und fallendem A- und F-Effekt. Hierauf beruht die praktisch ausschließliche Enolacidität von β -Ketoestern und β -Diketonen, eine Eigenschaft, die früher verallgemeinert wurde und zu Fehlschlüssen führte.

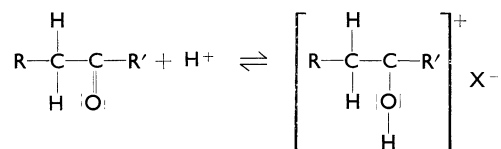
Wie aus dem Vorgehenden ersichtlich ist, kann man im Hinblick auf das Reaktionsvermögen einfacher Carbonylverbindungen wie Aceton und Essigester in neutraler oder saurer Lösung folgern, daß die bekannte Reaktionsfähigkeit der CH_3 -Gruppe nicht auf einer vorausgehenden Enolisierung beruht. Eine Enolisierung von Acetonderivaten, in denen durch geeignete Substitution der prototrope Arbeitsaufwand sehr verringert ist, gibt sich nicht zu erkennen. Infolgedessen wird die *freiwillige Enolisierung des Acetons* noch sehr weit unter der Grenze der Nachweisbarkeit liegen. Es ist daher sehr fraglich, ob man die Enolisierung überhaupt hier für eine rasch verlaufende Reaktion verantwortlich machen kann, wie dies insbesondere für die Bromierung des Acetons in wäßriger Lösung nach den Versuchen von LAPWORTH¹ vielfach angenommen wird. Diese Untersuchungen ergaben, daß die Bromierungsgeschwindigkeit in saurer wäßriger Lösung nicht von der Brom- sondern nur von der H^+ -Ionenkonzentration abhängig ist. Das Brom ist daher an der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion praktisch unbeteiligt. Vielmehr wird unter dem Einfluß der H^+ -Ionen eine meßbare Umwandlung des Acetons erfolgen und anschließend das Reaktionsprodukt unmeßbar schnell bromiert. Während LAPWORTH in dem primären Umwandlungsprodukt „möglicherweise“ eine Enolform annahm, wurden später diese Befunde als *Beweis* einer durch H^+ -Ionen katalysierten Enolisierung angesehen. Somit verlief dann die Bromierung des Acetons über die Enolform. Hierfür sprachen andere Befunde von K. H. MEYER, wonach auch die Bromierung des Acetessigesters gleichen Gesetzen folgt. Weiterhin war bekannt, daß der Acetessigester nicht nur freiwillig enolisiert, sondern überdies seine Enolisierung durch H^+ -Ionen katalytisch beschleunigt und das gebildete Enol sofort bromiert wird.

Es ist nun schwer, aus der Kinetik einer solchen Reaktion sichere Schlüsse auf die Konstitution der Zwischenprodukte zu ziehen. Besagt doch in dem obigen Fall das Versuchsergebnis nur, daß vor der eigentlichen Bromierung ein die Geschwindigkeit bestimmender und durch H^+ -Ionen katalysierter Vorgang einzuschalten ist. ARNDT und MARTIUS²

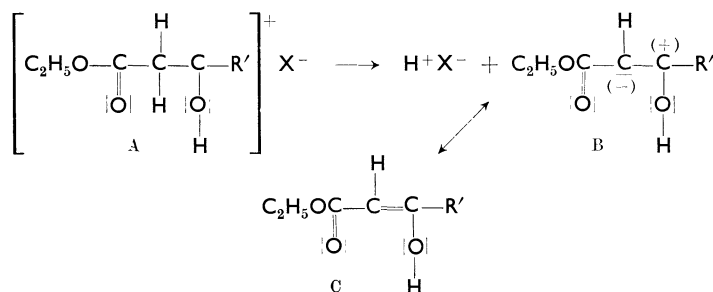
¹ LAPWORTH: Soc. **85**, 30 (1904).

² ARNDT u. MARTIUS: A. **499**, 259 (1932). — INGOLD, C. K., u. C. L. WILSON: Soc. **1934**, 773. — WATSON, NATHAN u. LAURIE: J. chem. Physics **3**, 170 (1935).

nehmen an, daß er in der Aufnahme eines Protons am Carbonylsauerstoff besteht:



Das entstehende Hydroxy-carbenium-kation sucht sich durch Auffüllung seines C-Elektronensextetts zu stabilisieren. Ist $\text{R}=\text{COOC}_2\text{H}_5$, so bewirkt der $-\text{E}$ -Effekt ein Abfallen des Protons und es entsteht über die polare Grenzordnung das Enol.



Fehlt dagegen, wie im Aceton oder Essigester, der große $-\text{E}$ -Effekt, so bleibt das Carbeniumkation bestehen. In Gegenwart von Brom wird schließlich ein H-Atom auf einem krypto-ionischen Weg durch Brom ersetzt. So ist das Vorprodukt der Bromierung das gleiche wie bei der säurekatalysierten Enolisierung, nämlich das „Zwitterion B“. Man hat es als eine Art „angeregte Form des Enols“ bezeichnet¹. Die zur Bildung von B führende Reaktion wird durch die kinetische Untersuchung erfaßt. Da auch die zur Bildung von A führende Gleichgewichtsreaktion von der H^+ -Ionenkonzentration abhängig ist, gilt das gleiche für die gemessene Gesamtgeschwindigkeit.

Man sieht, daß zwischen Bromierung und Enolisierung ebenso wenig direkte Beziehungen wie zwischen empirischer Acidität und Enolisierung bestehen. Diese Verhältnisse sind meistens wesentlich verwickelter.

Daher sind auch die Austauschversuche von „beweglichem“ Wasserstoff in Nachbarschaft zu einer Ketogruppe gegen Deuterium nicht ohne weitere Begründung als Enolisierungsphänomen zu betrachten. Dies kann, wie oben erläutert worden ist, seinen Grund in der leichten Enolisierbarkeit haben, es ist aber auch die Ionisation einer CH-Bindung und damit direkte CD-Bildung möglich².

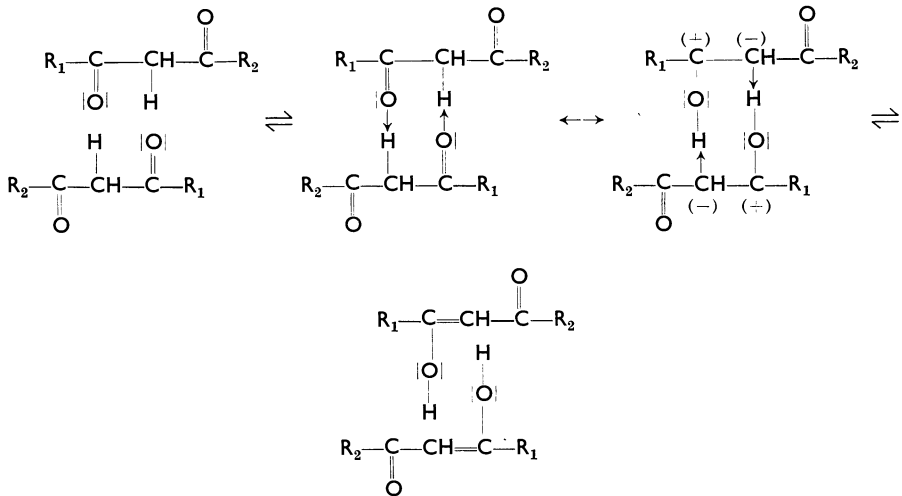
Der säurekatalysierte Austausch von Aceton in H_2^{18}O erfolgt mehrere hundertmal schneller als die Enolisierung, woraus hervorgeht,

¹ REITZ, O.: Z. El.Ch. **43**, 659 (1937).— BONHOEFFER, K. F., u. REITZ: Ph. Ch. (A) **179**, 135 (1937).

² Vgl. hierzu B. EISTERT: Buch, S. 53/54.

daß der Mechanismus beider Reaktionen verschieden sein muß und daß der Austausch bei Ketonen nicht über die Enolform erfolgt¹.

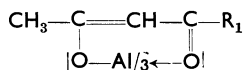
Die Vorstellungen über die Ursache der Keto-Enol-Tautomerie lassen sich unter Berücksichtigung der neueren Erfahrungen über das Vorhandensein von *H-Brücken* verfeinern². Durch die Bildung der zwischenmolekularen *H-Brücken* ist der wechselseitige Keto \rightleftharpoons Enol-übergang erleichtert, z. B.:



Etwas anders liegt der Fall bei den Enolen von β -Diketonen, hier ist eine innermolekulare *H-Brückenbildung* (chelation) möglich, die eine Enolisierungstendenz fördert³:



Ihr Ausmaß hängt von der Größe des $-E$ -Effektes der Molekel ab. Die „Chelatbildung“ ist auch die Ursache für die beträchtliche Löslichkeit dieser Enole in hydroxylfreien Lösungsmitteln sowie ihre im Gegensatz zur Hydroxylofformulierung stehende leichte Flüchtigkeit. Analog diesen *H-Brückenverbindungen* sind die Derivate des Acetylacetons mit mehrwertigen Metallen zusammengesetzt, die infolge einer Innerkomplexbildung flüchtige, destillierbare Stoffe darstellen, z. B.:



¹ UREY: Am. Soc. **60**, 679 (1938).

² EISTERT, B.: Buch, S. 172: Zit. S. 2 u. SIDGWICK: Soc. **127**, 907 (1925).

³ Auch bei asymmetrischen β -Diketonen gibt es nur ein *Enol* infolge der „Scherenbindung“ des Protons.

Zusammenfassung. Die besondere Eigenschaft gewisser Verbindungen, unter Verschiebung eines Protons und gleichzeitigem Bindungswechsel bis zu einem Gleichgewicht in einen isomeren Stoff überzugehen, nennt man Tautomerie. Beide Isomeren sind oft in Substanz zu isolieren und in ihrem Energieinhalt verschiedene Verbindungen. Voraussetzung zur Protonenverschiebung ist die „Beweglichkeit“ der Protonen durch die induktiven Effekte der Substituenten. Der elektromere ($-E$ -) Effekt der Molekel liefert den zur Enolisierung erforderlichen Gewinn an Mesomerieenergie. Nur dann, wenn dieser Energiegewinn größer ist als die Ablösungsarbeit des Protons, ist eine freiwillige Enolisierung möglich. Die Geschwindigkeit der gegenseitigen Umlagerung kann an sich beliebig groß sein, da aber die Atomlagen verschieden sind, wird zur Umlagerung stets eine gewisse Zeit benötigt.

Beide tautomeren Formen sind durch „Energieberge“, die der Schwierigkeit oder Leichtigkeit der Protonenablösung entsprechen, voneinander getrennt und damit für gewisse Verweilzeiten in ihren Grenzlagen stabilisiert. Das Verhältnis der Verweilzeiten bestimmt das prozentuale Verhältnis, in dem die beiden tautomeren Formen beim Gleichgewicht vorhanden sind. Die Ausbildung des Keto-Enol-Gleichgewichts wird durch die Bildung zwischen- oder innermolekularer H-Brücken eingeleitet und gefördert.

Chemische Reaktionen können wegen des Vorliegens eines solchen Tautomeriegleichgewichts von beiden Grenzformen oder auch nur von einer allein gegeben werden. In festem Zustand sind die reinen Grenzformen haltbar. Bricht das Krystallgitter beim Schmelzen oder Lösen zusammen, dann führt die Energie der Wärmebewegung die reinen Isomeren in das betreffende Gleichgewichtsgemisch über.

2. Die Konstitution der Alkaliverbindungen tautomerer Stoffe.

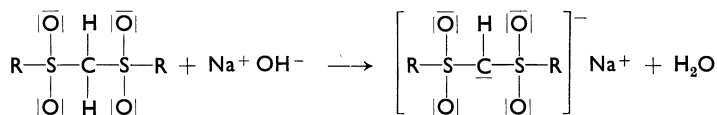
Da die Alkalisalze der im vorangehenden erörterten freiwillig enolisierenden Verbindungen im Krystallgitter als polare Ionengitter vorliegen und auch im gelösten Zustand aus den getrennten Ionen bestehen, ist in der neueren Auffassung die alte Streitfrage, ob C-Metallverbindung oder O-Metallsalz vorliegen, hier gegenstandslos¹; denn infolge des Vorhandenseins einer Ionenbeziehung zwischen dem Metallkation und dem organischen Anion ist das Metall mit keinem bestimmten Atom des organischen Moleküls direkt verbunden. Die Frage nach der *Konstitution dieser Salze* ist demnach durch eine Untersuchung des Bindungszustandes bzw. der Elektronenverteilung innerhalb des organischen mesomeren Anions zu beantworten.

Sehr einfach liegen die Verhältnisse bei solchen Verbindungen, die zwar einen genügend großen A- und F-Effekt besitzen, aber keinen $-E$ -Effekt. Hier bleibt nach Ablösung des Protons durch das Alkali ein Carbeniat-Anion zurück². Eine metallorganische Verbindung liegt *nicht* vor, da in diesem Falle — worauf besonders hingewiesen sei —

¹ ARNDT u. MARTIUS: A. **499**, 260 (1932).

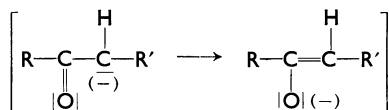
² Z. B. E. ROTHSTEIN: Soc. **1937**, 309, 317.

zwischen Metall und Kohlenstoff ein gemeinsames Elektronenpaar, eine Bindung vorhanden sein müßte¹.

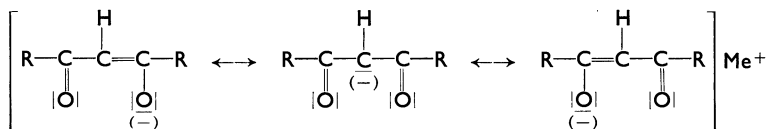


Bei den Carbonylverbindungen bleibt nach Ablösung des Protons und dessen Neutralisation durch Alkali ein Anion übrig, in dem wiederum die schon für die Tautomerie wichtige Mesomerie in Erscheinung tritt.

Während aber bei der Tautomerie die jeweiligen Grenzanordnungen in Form ihrer H-Verbindungen zum mindesten für eine merkliche Verweilzeit stabilisiert werden, fehlt wegen der Ionenbeziehung des Alkalimetallions zum organischen Anion ein solcher Effekt bei diesen Salzen vollständig. Jedes Alkalisalz einer tautomeriefähigen Molekel geht in ein mesomeres Anion mit folgenden Grenzanordnungen über²:



Sind gleiche Substituenten wie im Acetylaceton vorhanden, dann entsteht eine ausgeprägte symmetrische Mesomerie (Resonanz):



Für die Mesomerie in den Anionen tautomeriefähiger Verbindungen haben PRÉVOST und KIRRMANN³ den sehr prägnanten Ausdruck *Synionie* geschaffen.

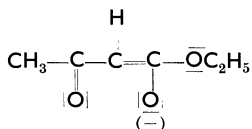
Sind die beiden Gruppen R nicht gleich, dann verschiebt sich die Mesomerie in Richtung auf diejenige Grenzanordnung, die das einsame Elektronenpaar des Kohlenstoffatoms infolge ihres größeren —E-Effektes leichter aufnehmen kann. Die folgende theoretisch mögliche Grenzanordnung des Acetessigesters spielt daher nur eine sehr untergeordnete

¹ Allerdings gibt es manche Verbindungen der Alkalimetalle, bei denen eine echte, wenn auch stark polarisierte C-Me-Bindung angenommen werden kann. Die oben erörterte Bindungsanordnung stellt also einen Grenzfall dar. Zwischen der reinen Ionenbeziehung und einer wahren Atombindung gibt es aber alle denkbaren Übergänge (vgl. Kap. I, S. 63). Über Reaktionsweisen metallorganischer Verbindungen, auf die hier nur hingewiesen werden kann, siehe z. B. G. WITTIG, U. POCKELS u. H. DRÖGE: B. **71**, 1903 (1938); **72**, 89 (1939). — MÜLLER, EUGEN, u. TIM TÖPEL: B. **72**, 273 (1939). — LÜTTRINGHAUS, A., u. Mitarb.: B. **71**, 1673 (1938). — CHALLENGER, F., u. S. A. MILLER: Soc **1938**, 894. — Über die Wurtz-Fittig-Synthese vgl. A. A. MORTON u. F. FALLWELL jr.: Am. Soc. **60**, 1429 (1938). — Ferner zusammenfassende Darstellung K. ZIEGLER: Ang. Ch. **49**, 455, 499 (1936).

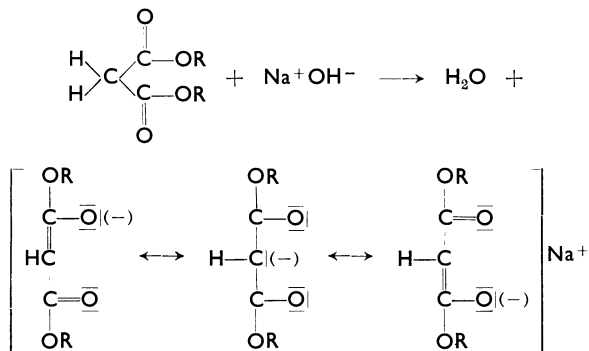
² Über die Beziehungen zwischen Stereomerie und Mesomerie vgl. Kap. V, S. 314.

³ PRÉVOST u. KIRRMANN: Bl. (4) **49**, 194 (1931).

Rolle, zumal hierdurch die innere Mesomerie der Carbäthoxygruppe gestört würde.



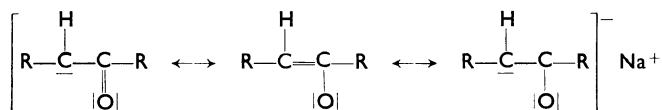
Für die Konstitution der Salze tautomeriefähiger Verbindungen ist daher nur die Mesomerie bzw. Synionie im Anion verantwortlich. Da der prototrope Arbeitsaufwand fortfällt, kann man aus der Lage des Tautomeriegleichgewichts keinen Rückschluß auf die Konstitution des Alkalisalzes machen. Also auch dann, wenn im Tautomeriegleichgewicht praktisch ausschließlich die Ketoform vorhanden ist, wie z. B. beim Malonester, kann das bei der Salzbildung — Protonenentfernung vom Kohlenstoffatom! — entstehende Bindungssystem des Anions nahezu vollständig in die Grenzanordnung des Enolats „umklappen“. Dies ist beim Malonester der Fall, da das entstehende Enolation nicht nur normale Mesomerie, sondern sogar „Resonanz“ aufweist:



Säuert man fertig gebildeten Natriummalonester an, so entsteht, wie K. H. MEYER¹ nachwies, zunächst das sehr labile freie Enol, das sich rasch in die stabile, energieärmere Ketoform umlagert.

In manchen Fällen, besonders bei den praktisch nicht freiwillig enolisierenden einfachen Ketonen und Estern, ist dagegen nicht leicht zu entscheiden, ob den Alkalimetallverbindungen überwiegend die Enolatkonstitution zukommt oder ob sogar direkte, wenn auch stark polarisierte C—Me-, also wahre metallorganische Verbindungen vorliegen².

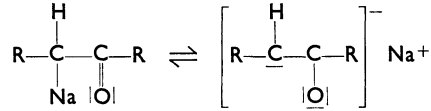
Zweifellos besteht in dem Anion solcher Stoffe ebenfalls Synionie:



¹ MEYER, K. H.: B. 45, 2865 (1912).

² Vgl. dazu W. HÜCKEL: Theoretische Grundlagen der organischen Chemie. Bd. I, S. 204ff. — Über das Verhalten von Aceton in vd. wässriger NaOH siehe V. D. WALTERS u. K. F. BONHOEFFER: Ph. Ch. (A) 182, 265 (1938).

Aus manchen Eigenschaften dieser „Enolate“, wie z. B. ihrer Löslichkeit in Benzol, kann man aber schließen, daß dieser Synionie noch ein stoffliches Gleichgewicht mit einer echten metallorganischen Verbindung vorgelagert ist, z. B.



Allerdings wird die CNa-Bindung wegen der im Molekül vorhandenen induktiven Effekte weitgehend polarisiert sein. Bei Annäherung von Fremdmolekülen tritt eine weitere Polarisierung dieser C-Metallbindung ein, im Grenzzustand bis zu dem Carbeniatanion und Metall-Kation.

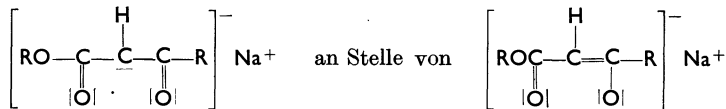
Nach dieser Auffassung nehmen z. B. die Metallverbindungen des Acetons und des Essigesters eine Mittelstellung zwischen reiner metallorganischer Verbindung, z. B. $\text{Li}-\text{C}_6\text{H}_5$, und reinem Enolat — echtem Salz wie $\text{Na}^{+}[\text{OCH}_3]^{-}$ — ein. Beide Eigenschaften sind gleichsam in ihnen „verborgen“.

Für den Reaktionsablauf, C- oder O-Substitution, spielen im übrigen diese Betrachtungen, wie aus dem folgenden Abschnitt hervorgeht, keine wesentliche Rolle¹.

3. Reaktives Verhalten der Alkaliverbindungen tautomeriefähiger Stoffe.

a) Substitutionsreaktionen.

Bei den meisten Reaktionen der Alkaliverbindungen erhält man Derivate, die sich von der CMe-Salzformel ableiten. So tritt bei *Alkylierungen* der Na-Salze mit Alkyl-halogeniden oder -sulfaten das Methyl nicht an den Sauerstoff, sondern an das Kohlenstoffatom. Daher schloß man früher auf eine CMe-Bindung in den betreffenden Alkalisalzen tautomerer Verbindungen. Dieser Schluß ist aber, wie wir gesehen haben, keineswegs zwingend. Das Alkylierungsmittel, z. B. CH_3J , reagiert in Form seiner Kryptoionen bzw. Ionen und polarisiert bei Annäherung an den Reaktionspartner die C=C-Doppelbindung des Enolat-Anions. Durch diese Verschiebung der Mesomerie zugunsten der Anordnung:

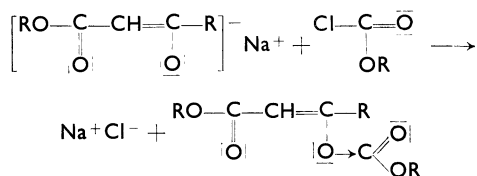


kann das CH_3 auch an das am C-Atom befindliche einsame Elektronen-paar herantreten. Da der Kohlenstoff eine besondere Neigung besitzt, mit seinesgleichen eine Atombindung einzugehen, erscheint die Alkylierung am Kohlenstoff bevorzugt, wenn nicht besondere Versuchsbedingungen die Reaktion in eine andere Richtung lenken.

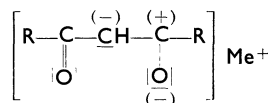
¹ Vgl. hierzu die ausführlichen Darlegungen in B. EISTERT: Mesomerie und Tautomerie, S. 126.

Solche Bedingungen liegen z. B. vor bei der Umsetzung des Acetessigesternatriums mit Säurechloriden in Pyridin oder mit Chlorkohlensäureester, die in letzterem Falle sogar unter ausschließlicher Enol-Derivatbildung verläuft.

Der Grund für diese ausschließliche *Enolesterbildung* mag in den induktiven Effekten der Schlüsselatome des ClCOOR liegen¹, die das C-Oktett „desintegrieren“. Das Oktett bleibt nur dann desintegriert, wenn bei der Reaktion des ClCOOR mit dem Natriumacetessigester das Kation (COOR) wieder an einen Sauerstoff tritt, also ein Enolderivat gebildet wird.

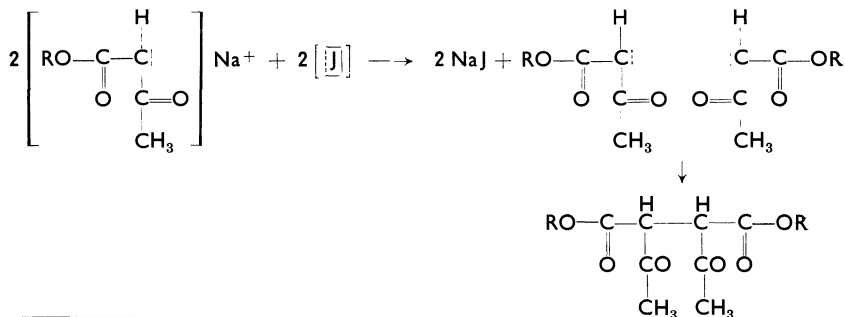


Viele andere Säurechloride nehmen bei dieser Reaktion eine Mittelstellung zwischen den beiden extremen Möglichkeiten ein. Aus dem Synion



entstehen je nach den Versuchsbedingungen O- bzw. C-Derivate. Ferner kann nachträglich in den Enolderivaten der am O befindliche Rest in Form eines Kations abionisieren und sich an das einsame C-Elektronenpaar anlagern. Die Umlagerung der Enol- in die Ketoderivate ist daher eine „Kationotropie“² (vgl. später S. 335).

Sehr leicht verständlich ist auch der Reaktionsweg, der vom Natriumacetessigester durch Oxydation mit Jod (Fortnahme eines Elektrons!) zum Diacetbernsteinsäureester führt. Infolge der größeren Elektronenaffinität des Sauerstoffs wird das zu entfernende Elektron aus der mesomeren Grenzanordnung mit dem einsamen Elektronenpaar am C-Atom abgelöst. Die hierbei entstehenden C-Radikale dimerisieren sich sofort zum Diacetbernsteinsäureester.



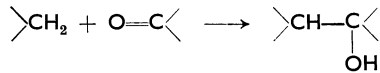
¹ EISTERT, B.: Buch, S. 127.

² Vgl. CLAISEN: B. **33**, 3783 (1900).

Die Salze tautomeriefähiger Verbindungen können daher wegen der Mesomerie bzw. Synionie der Anionen sowohl Kohlenstoff- wie Sauerstoffderivate liefern. Die Richtung des Reaktionsweges wird zum Teil von induktiven, sicher auch von sterischen Effekten und den besonderen Reaktionsbedingungen beherrscht, so daß sich nur allgemeine Gesichtspunkte angeben lassen.

b) Aldolkondensationen.

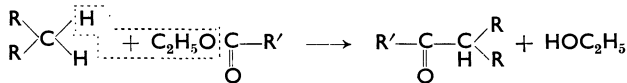
Das Prinzip der „Aldolkondensation“ besteht in der Kondensation von Stoffen, die eine reaktionsfähige Methylene- und eine genügend aktivierte Carbonylgruppe aufweisen, z. B.:



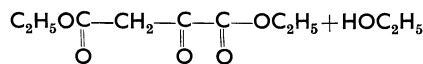
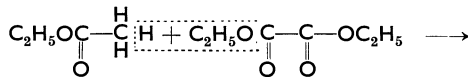
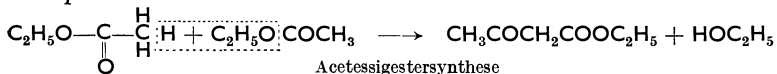
Das entstehende Aldol kann sich in einer Folgereaktion durch Austritt von HOH oder bei geeigneten Verbindungen durch $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ -Abspaltung in andere Produkte umwandeln. Zwei präparativ sehr wichtige Aldolkondensationen sind die CLAISSENSCHE Esterkondensation und die PERKIN-Synthese. An Hand dieser Beispiele wird im folgenden die elektronentheoretische Deutung der Aldolkondensationen besprochen.

α) CLAISSENSCHE Esterkondensationen. Die Alkalimetallverbindungen tautomeriefähiger Verbindungen spielen eine wichtige Rolle bei zahlreichen synthetischen Reaktionen, vor allem bei den sogenannten „Esterkondensationen“. Alle Stoffe mit „beweglichem“ Wasserstoff, wie gewisse Ester, Ketone, Nitroverbindungen, auch Kohlenwasserstoffe, z. B. Fluoren, reagieren mit Estern unter der Wirkung alkalischer Reagenzien (metallisches Natrium, Natriumäthylat, auch Natriumamid) unter Austritt der Äthoxygruppe des Esters.

Allgemeines Prinzip



Beispiele:

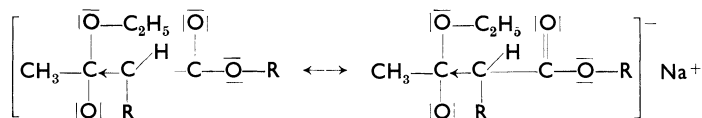
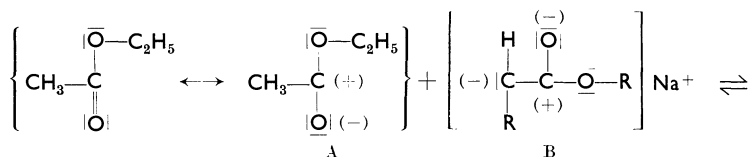


Oxalessigester

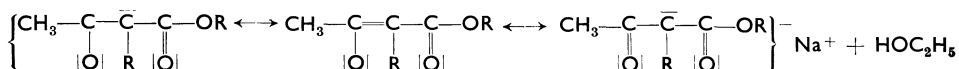
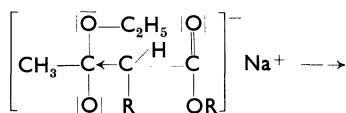
Man kann sich nach diesem vereinfachten Schema unter Verzicht auf jede Feinheit des Reaktionsablaufes immer leicht den Weg der Estersynthese merken. Die $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ -Gruppe des Esters der einen Komponente wird mit dem „beweglichen“ Wasserstoff einer Methylene- oder Methylgruppe der anderen Komponente als Alkohol abgespalten.

Die reaktionsfähige CH_2 - und die Estergruppe können sich auch in demselben Molekül befinden, wobei dann natürlich Ringschluß eintritt.

Eine *elektronentheoretische Deutung*¹ sieht den Primärvorgang in der Einlagerung des Anions der Methylenkomponente (B) in die aufgerichtete Carbonylgruppe der Esterkomponente (A):



Die Bildung dieser Einlagerungsverbindung ist wenig begünstigt, denn die innere Mesomerie der Ester stellt nur in untergeordnetem Maße die reagierende polare Grenzanordnung zur Verfügung. Der Vorgang führt zu einem Gleichgewichtszustand, der im allgemeinen auf seiten der Komponenten liegt. Infolge der induktiven Effekte ist aber in der entstehenden Einlagerungsverbindung ein H durch überschüssiges Alkali als Proton ablösbar. Dies hat zur Folge, daß sich nun auch von dem anderen C-Atom der stärkst elektronenaffine Substituent mitsamt seinem Elektronenpaar, hier das Anion $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$, abtrennt. Es entsteht somit ein neues *mesomeriefähiges* Anion.



Der unter Gewinn von Mesomerieenergie sich abspielende Vorgang legt zwangsläufig die Reaktion einsinnig unter Bildung des Esterkondensationsproduktes fest.

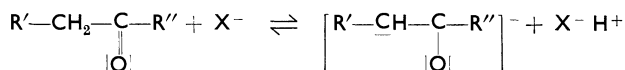
Diese elektronische Auffassung der Esterkondensation läßt die zahlreichen von den verschiedensten Bearbeitern zusammengetragenen Ergebnisse sehr gut und widerspruchsfrei verstehen².

Die *kondensationsfähige Komponente muß mindestens zwei Wasserstoffatome an dem Kohlenstoffatom tragen, an welchem die Kondensation*

¹ Vgl. hierzu F. ARNDT u. B. EISTERT: B. **69**, 2383 (1936); **71**, 1547 (1938). — FRIEDEL-CRAFTS und Acetessigestersynthesen: W. DILTHEY: B. **71**, 1350 (1938). — Ferner CH. D. HURD u. M. A. POLLACK: J. org. Chemistry **3**, 550 (1939). — ARNDT, F., u. L. LOEWE: B. **71**, 1631 (1938). — TSCHELINZEW, G. W., u. B. M. DUBININ: C. **38 I**, 567.

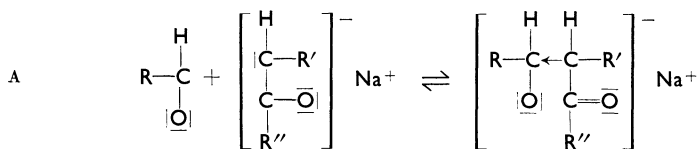
² Eine eingehende Darstellung der Claisen-Kondensation siehe bei F. ARNDT u. L. LOEWE: B. **71**, 1634—1635 (1938). Dort auch Angabe von Modellversuchen.

Wie bei der Esterkondensation beginnt die Reaktion mit der Herstellung eines zur Einlagerung fähigen Anions der Methylenkomponente, hier des Säureanhydrids¹. Als „Enolisierungs“-Mittel dienen basische Katalysatoren wie Natriumacetat, Pyridin oder auch Tritylnatrium².



z. B. $\text{R}' = \text{H}$, $\text{R}'' = \text{OCOCH}_3$ und $\text{X}^- = \text{CH}_3\text{COO}^-$, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}]^-$, Pyridin

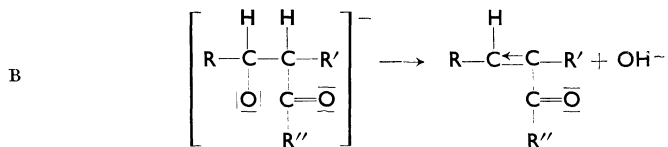
Das entstehende Enolat-Anion lagert sich mittels seines einsamen Elektronenpaares in die Elektronenlücke der „aufgerichteten“ Carbonylgruppe unter Bildung des *Primärproduktes* ein, z. B.:



z. B. $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}' = \text{H}$, $\text{R}'' = \text{OCOCH}_3$

Die Bildung des Primärproduktes verläuft hier leichter als bei der Esterkondensation, da das Aldehydcarbonyl in weit stärkerem Maße als das Estercarbonyl die polarisierte mesomere Grenzanordnung zur Verfügung stellen kann. Aus dem Primärprodukt (nach A) muß sich unter Gewinn an Mesomerie-Energie ein konjugiertes System bilden, wenn die Reaktion einsinnig verlaufen soll.

Die Herstellung dieses mesomeren Systems könnte durch Abspaltung des anionisch aufgerichteten Sauerstoffatoms mit dem durch induktive Effekte „beweglichen“ Proton erfolgen.



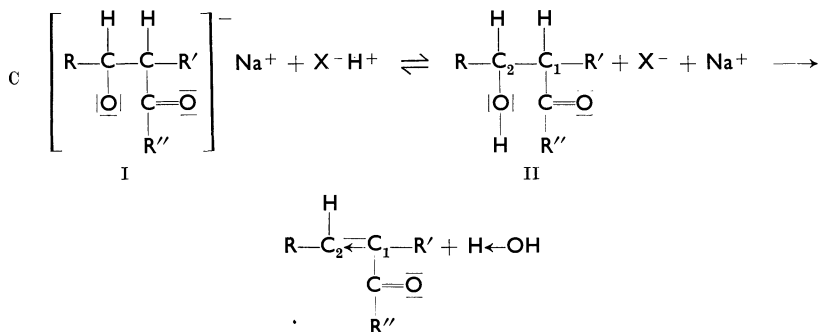
Der Gewinn an Mesomerie-Energie ist hier aber wesentlich geringer als im Fall der Esterkondensation, die Reaktion also wenig begünstigt.

Die Ablösung des O-Anions und damit einseitige Festlegung des primären Gleichgewichtes wird durch das Vorhandensein eines *Protonen-*

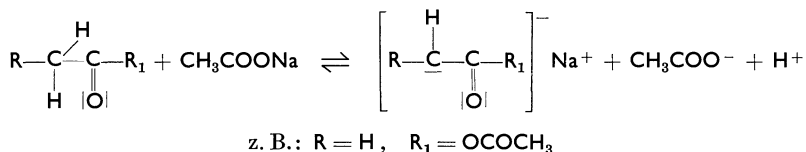
¹ Vgl. ARNDT u. EISTERT: B. **69**, 2386 (1936).

² Neuere Angabe zur Darstellung von Tritylnatrium siehe W. B. RENFROW jr. u. C. R. HAUSER: Org. Syntheses **19**, 83 (1939).

spenders X^-H^+ wesentlich erhöht. In der entstehenden Verbindung II:

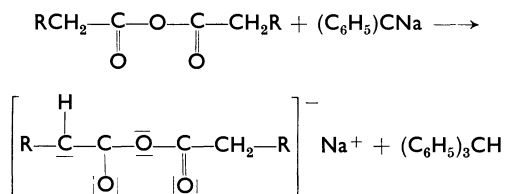


wird jetzt das OH^- -Anion zusammen mit dem Proton am C_1 als $\text{H} \leftarrow \text{OH}$ unter Bildung des ungesättigten Kondensationsproduktes infolge der induktiven Effekte herausgenommen. Als Protonenspender kann hierbei die tautomeriefähige Komponente selbst wirken, insbesondere vermittelt des bei der Reaktion meist verwendeten Natriumacetats oder des Pyridins:



Für die Richtigkeit dieser elektronentheoretischen Deutung lassen sich eine Reihe sehr beweiskräftiger Versuche heranziehen.

Die Reaktion A, also die zum Gleichgewicht führende Bildung des Primärproduktes, hat die Existenz einer „Enolat“-Verbindung des Säureanhydrids zur Voraussetzung. Solche *Säureanhydrid-Enolate* sind zuerst von E. MÜLLER und Mitarbeitern¹ durch Umsetzung der Säureanhydride mit Tritylnatrium hergestellt worden:



Gleichzeitig konnte die Reaktionsfähigkeit dieser „Enolate“ mit aromatischen Aldehyden bewiesen werden. Frühere Arbeiten von

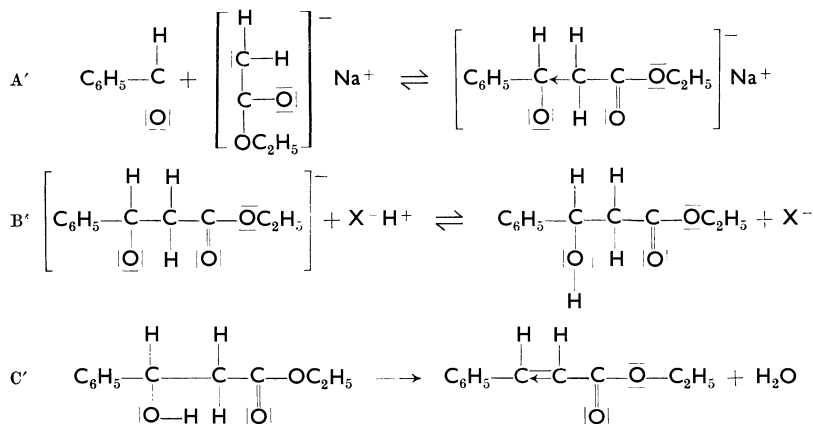
¹ MÜLLER, EUGEN: A. **491**, 251 (1931). Dort ist die Bildung des Homoptal-säureanhydrid-Enolates und seine Umsetzung mit Benzaldehyd unter Lactonbildung beschrieben. (Abfangen der intermediär nach C entstehenden Aldolverbindung.) Weitere Säureanhydrid-Enolate der Bernstein- und Essigsäure vgl. E. MÜLLER, H. GAWLICK u. W. KREUTZMANN: A. **515**, 97 (1935).

P. KALNIN¹ sowie die späteren Untersuchungen von D. S. BRESLOW und CH. R. HAUSER² zeigen übereinstimmend, daß nur das Säureanhydrid, und zwar als „Enolat“ an der PERKIN-Reaktion teilnimmt. Die in den meisten Lehrbüchern vertretene Ansicht von FITTIG³, daß bei dem Grundversuch von PERKIN: Benzaldehyd + Essigsäureanhydrid + Natriumacetat \longrightarrow Zimtsäure + CH_3COOH , nur das Natriumacetat an der Reaktion teilnimmt, ist durch diese Versuche der genannten Autoren als widerlegt und unrichtig abzulehnen.

Die Reaktionsfolge A stimmt daher bei der PERKIN-Reaktion vollkommen mit der Bildung des Primärproduktes bei der CLAISEN-Kondensation überein. Diese Analogie ist aber nicht nur auf die Reaktion eines Aldehyds mit einem Säureanhydridmolekül beschränkt.

Bekanntlich läßt sich nach dem Vorgang von CLAISEN⁴ auch Essigester an Stelle des Säureanhydrids zur Synthese ungesättigter Säuren verwenden, wobei die Reaktion durch Zugabe von Natriumäthylat wie bei der Esterkondensation bewirkt wird.

Diese einfachen Ester kann man ebenfalls, wie im vorangehenden dargelegt wurde, durch Zugabe von Alkali in ihre „Enolate“ überführen⁵. Die weitere Reaktion verläuft dann entsprechend der PERKIN-schen Synthese, z. B.:



Ohne die Gegenwart eines Protonenspenders⁶ ist die Reaktion nur schwierig oder gar nicht durchführbar. Als solcher kann z. B. Alkohol

¹ KALNIN, P.: *Helv.* **11**, 997 (1928); dort weitere Schrifttumsangaben. — KALNIN konnte auch zeigen, daß an Stelle von Verbindungen mit einer $\text{H}-\text{C}=\text{O}$ -

Gruppe eine Azomethin-Gruppe $-\text{CH}=\text{N}-$ oder $-\text{CH}-\text{CH}_2$ -Gruppe treten kann. — HAUSER, CH. R.: *Am. Soc.* **61**, 786 (1939).

³ FITTIG: *B.* **14**, 1824 (1881) — *A.* **227**, 48 (1885). — Vgl. auch die von BRESLOW u. HAUSER widerlegte Angabe von STUART: *Soc.* **43**, 403 (1883), daß $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$, Essigsäureanhydrid und malonsaures Natrium miteinander reagieren sollen.

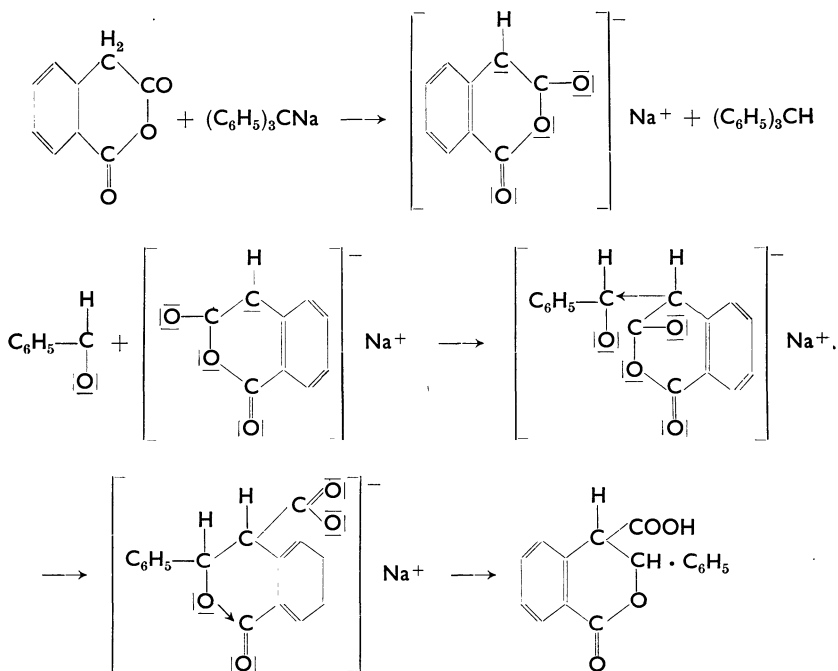
⁴ CLAISEN: *B.* **23**, 976 (1890). — STOERMER, R., u. O. KIPPE: *B.* **38**, 1953 (1905). — SCHEIBLER, H., u. H. FRIESE: *A.* **445**, 141 (1925).

⁵ Vgl. E. MÜLLER, H. GAWLICK u. W. KREUTZMANN: *A.* **515**, 97 (1935). — HUDSON, DICK u. HAUSER: *Am. Soc.* **60**, 1960 (1938).

⁶ $\text{X}^- \text{H}^+$ = Protonenspender.

wirken, dessen Gegenwart für die CLAISENSchen Estersynthesen hier und bei den normalen Esterkondensationen zum mindesten in geringen Mengen notwendig ist.

Die zu einer Oxyverbindung nach A führende „Aldolkondensation“ muß sich unter geeigneten Bedingungen an dieser Stelle abbrechen lassen. Dies gelingt in der Tat, wie E. MÜLLER und Mitarbeiter¹ am *Homophthalsäureanhydridenolat* zeigten, hier wird unter Bildung eines δ -Lactons die Oxygruppe vor der Weiterreaktion festgelegt:



Auch bei der analog durchgeführten Reaktion von *Essigester*, *Tritylnatrium* und *Benzaldehyd* läßt sich bei sehr raschem Arbeiten (Ansäuern nach einer Minute Kondensationsdauer) das „Aldol“ in Substanz isolieren², während bei längerer Kondensationsdauer nur die ungesättigte Verbindung zu erhalten ist³.

Die Analogie zwischen diesen Reaktionen und den Esterkondensationen geht aber noch weiter. Versucht man nämlich den Aldehyd mit einem Säureanhydrid umzusetzen, das nur *ein* „bewegliches“ Wasserstoffatom enthält, z. B. *Isobuttersäureanhydrid* in Gegenwart von isobuttersaurem Natrium, so entsteht in der Tat, wie FITTIG⁴

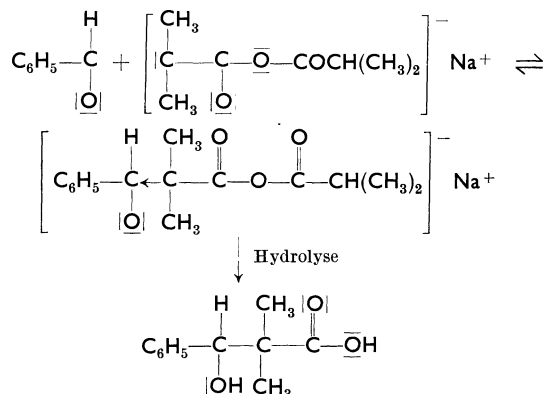
¹ MÜLLER, E.: A. **491**, 251 (1931). Aus Benzaldehyd, Bernsteinsäureanhydrid und bernsteinsaurem Natrium erhielt FITTIG bereits ein Lacton, das Phenylparaconsäurelacton: A. **208**, 121 (1881). — FITTIG u. JAYNE: A. **216**, 100 (1883).

² HAUSER, CH. D., u. D. S. BRESLOW: Am. Soc. **61**, 794 (1939).

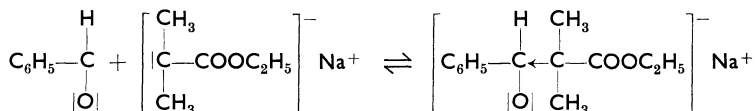
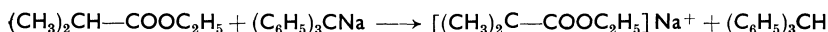
³ MÜLLER, E., H. GAWLICK u. W. KREUTZMANN: Zit. S. 330.

⁴ FITTIG u. OTT: A. **227**, 61 (1885).

zuerst zeigte und später von SCHEIBLER¹ sowie HAUSER und BRESLOW² bestätigt werden konnte, die entsprechende Oxyssäure als Isobutyryl-derivat:



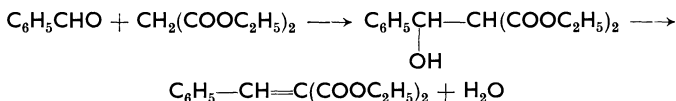
Die Bildung dieser Verbindung ist wenig begünstigt, das Gleichgewicht liegt mehr auf seiten der Komponenten. Ebenso führt die Reaktion des Benzaldehyds mit der Natriumverbindung des Isobuttersäureesters zu dem entsprechenden Kondensationsprodukt:



Die Verhältnisse entsprechen hier vollkommen denen der Dialkylacetessigester. Läßt man das Reaktionsgemisch einige Tage stehen (vgl. E. MÜLLER³), so wird die gebildete „Aldol“-Verbindung vom überschüssigen Tritylnatrium wieder in ihre Komponenten zerlegt, ein Zeichen dafür, daß das formulierte Gleichgewicht tatsächlich vorliegt. Wegen der Unmöglichkeit, ein mesomeriefähiges Gebilde zu schaffen, wird das Gleichgewicht nicht einsinnig in Richtung auf ein stabiles Endprodukt verschoben.

Die Bedeutung der Reaktion B', also die Gegenwart eines Protonenspenders, ist aus einem sehr aufschlußreichen Versuch von E. MÜLLER und Mitarbeitern⁴ ersichtlich.

Bekanntlich reagieren *Malonester und Benzaldehyd* in Gegenwart von Eisessig und basischen Katalysatoren sehr leicht unter Bildung von Benzalmalonester (KNOEVENAGEL-Synthese)⁵.



¹ SCHEIBLER: A. **445**, 158 (1925).

² HAUSER u. BRESLOW: Am. Soc. **61**, 793 (1939).

³ MÜLLER, E.: A. **515**, 111 (1935).

⁴ MÜLLER, E., u. Mitarb.: A. **515**, 111 (1935).

⁵ Vgl. hierzu z. B. A. C. COPPE: Am. Soc. **59**, 2327 (1937).

kondensationen in charakteristischer Weise durch Protonenspender beschleunigt. Bei den Esterkondensationen entsteht durch Abspaltung von NaOC_2H_5 bzw. HOC_2H_5 ein durch besondere Energiearmut ausgezeichnetes mesomeres Ion. Dieser Gewinn an „Mesomerie-Energie“ genügt daher, um bei den CLAISENSchen Esterkondensationen im Gegensatz zu der PERKIN-Synthese das Primärgleichgewicht im Sinne der gewünschten Reaktionsprodukte zu verschieben.

B. Weitere molekulare Umlagerungen.

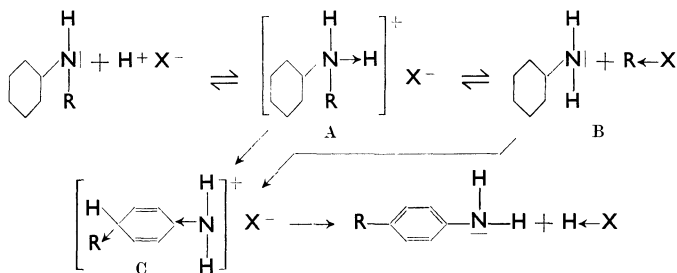
1. Kationotropie (Umlagerung eines Substituenten aus der Seitenkette in den Kern).

Außer der Tautomerie, die einen Spezialfall der innermolekularen Umlagerung eines H^+ -Kations, einer Kationotropie, darstellt, kennt man eine Reihe weiterer innermolekularer Reaktionen, die in ähnlicher Weise ablaufen. An Stelle eines Protons „wandern“ andere Atome oder Gruppen als Kryptoionen; da sie schwerer als H^+ sind, geht die Umwandlung langsamer vonstatten und die Isomeren stehen bei gewöhnlicher Temperatur *nicht* im Gleichgewicht miteinander. Hierzu gehören vor allem die bei aromatischen Verbindungen stattfindenden *Umlagerungen eines „Substituenten“ aus der Seitenkette in den Kern*.

Bei der Besprechung der Substitutionsreaktionen an aromatischen Systemen hatten wir bereits die Bildung von para- bzw. ortho-Chloranilin aus dem N-Chlorsubstitutionsprodukt erwähnt¹. Der dort gezeigte Reaktionsweg gilt allgemein für gleichartige „Wanderungen“ des „Seitenkettensubstituenten“ in den Kern, sei es, daß der Substituent wie beim N-Chloranilin sich an einem N-Atom befindet oder an einem O- bzw. S-Atom steht.

Die Substituenten werden als *Kationen* durch den Einfluß der relativen Elektronenaffinitäten abgelöst. Dieses Kation setzt sich an das C-Atom des aromatischen Kerns, welches infolge induktiver und elektromerer Effekte ein einsames Elektronenpaar zur Verfügung stellen kann.

Unter Wiederabspaltung der „katalytisch“ wirkenden Säure entsteht das Kernumlagerungsprodukt. Grundsätzlich ist die Möglichkeit dabei nicht ausgeschlossen, daß A in einem Gleichgewicht mit B steht. Die Komponenten von B können sich daher entweder über A oder auch direkt nach C umsetzen.



¹ Vgl. Kap. II, S. 203.

Die Umlagerung eines Substituenten aus der Seitenkette in den Kern läuft also auf denselben kationischen Substitutionsmechanismus hinaus wie eine direkte Substitution.

Beim N-Chloranilin war bereits gezeigt worden, daß sich aus dem mit Säure entstehenden komplexen Kation auch Cl_2 und Anilin wieder bilden kann, die nun auf direktem Wege miteinander unter Bildung von p-Chloranilin reagieren. Aus den Versuchen über die Umlagerung von Acetyl-N-chlor-aminobenzol in p-Chloracetanilid in wässrigem 20proz. Alkohol in Gegenwart von *radioaktiver Salzsäure* folgt, daß *beide Reaktionswege*, der innermolekulare wie der äußere Mechanismus, *nebeneinander* und unter den Versuchsbedingungen etwa in gleichem Ausmaß beschritten werden¹. Entsprechende Möglichkeiten sind natürlich auch in den folgenden Umlagerungsreaktionen gegeben.

So kann sich z. B. das Diazoaminobenzol mit Säuren wieder in das Diazoniumsalz und Anilin aufspalten, die jetzt unter direkter Bildung von p-Aminoazobenzol reagieren². Aus einer „innermolekularen“ ist eine *intermolekulare* Umlagerungsreaktion geworden. Welcher Weg in Wirklichkeit beschritten wird, ist vielfach nicht ohne weiteres zu sagen. Gerade bei diesen Umlagerungsreaktionen treten so recht die Schwierigkeiten einer sicheren Deutung des Reaktionsweges über bestimmte Zwischenstufen in Erscheinung. Das obige elektronentheoretische Reaktionsschema vermeidet diese Schwierigkeiten, indem es sowohl die innermolekulare Umlagerung wie auch die bimolekulare Reaktion verständlich macht. Für diese „Umlagerungsreaktionen“ seien im folgenden einige weitere Beispiele gegeben, die sich auf das obige Reaktionsschema beziehen:

R kann z. B. die OH-Gruppe sein; *Umlagerung von Arylhydroxylaminen in p-Aminophenol*³.

Ist R gleich NO, so haben wir die O. FISCHER-HEPPSche⁴ Umlagerung der *Nitrosamine in p-Nitrosoanilin* vor uns. Für R gleich $-\text{N}=\text{N}-\text{R}$ erhält man, wie bereits erwähnt, das Schema der Umlagerung von *Diazoaminoverbindungen in p-Aminoazostoffe*⁵. Bedeutet R endlich die Gruppe NHC_6H_5 , so erhalten wir die *Benzidinumlagerung*⁶. Bei letzterer kann sogar ein paraständiger Substituent, z. B. Cl, an Stelle eines Protons entfernt werden, so daß die Umlagerung auch bei „besetzter“ para-Stellung möglich wird.

¹ BREJNEVA, N., S. ROGINSKY u. A. SCHILINSKY: Acta physicochim, URSS. **5**, 549 (1936); **6**, 473, 744 (1937); **7**, 201 (1937). — Das Cl am Stickstoff der Ausgangsverbindung tauscht nur langsam aus.

² Siehe H. VINCENT KIDEL: J. org. Chemistry **2**, 198 (1937).

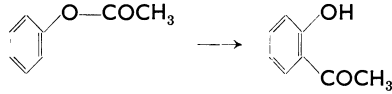
³ Vgl. E. BAMBERGER: B. **31**, 1503 (1898) — A. **424**, 233, 297 (1921); **441**, 297 (1925).

⁴ FISCHER-HEPP, O.: B. **19**, 2991 (1886). — HOUBEN, J.: B. **46**, 3984 (1913).

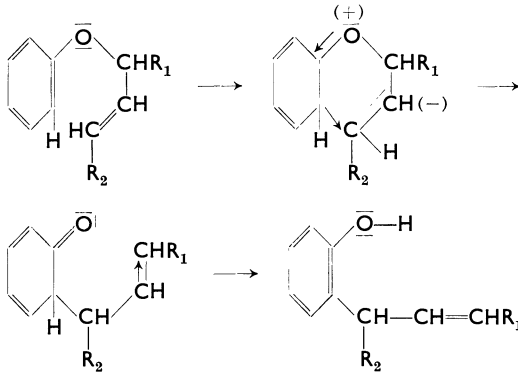
⁵ Vgl. hierzu E. ROSENHAUER u. H. UNGER: B. **61**, 392 (1928); **63**, 1056 (1930).

⁶ JACOBSON: A. **428**, 76 (1922). — ROBINSON, R., u. G. M. ROBINSON: Soc. **113**, 645 (1918). — WIELAND, H., u. S. GAMBARJAN: B. **39**, 1503 (1906). — INGOLD, C. K., u. H. V. KIDD: Soc. **1933**, 984.

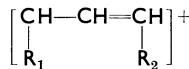
Als Beispiel für die analog erfolgende innermolekulare Wanderung eines Substituenten vom O-Atom in den Kern ist die von FRIES¹ entdeckte „Verschiebung“ acylierter Phenole in ortho-Oxy-acetophenone zu nennen.



Nach dem gleichen Weg verläuft die CLAISENSCHE² Umlagerung von Phenol-Allyläthern in C-Allylphenole. Hierbei tritt die Allylgruppe bei unbesetzter ortho-Stellung stets mit demjenigen C-Atom an den Kern, das in der Seitenkette „endständig“ war. Man wird daher keine direkte Ablösung der Seitenkette als Kation formulieren, sondern diese besondere Art der Umlagerung einer intermediären Ringbildung zuschreiben. Die Ursache für diesen andersartigen Verlauf dürfte in der Anwesenheit der in der Seitenkette befindlichen Doppelbindung zu suchen sein.



Sind die ortho-Stellungen besetzt, dann kann eine Wanderung der Seitenkette nach der noch freien para-Stellung erfolgen. Hier ist keine solche „Ringbildung“ möglich. Daher wandert die Seitenkette als Kation:



Wegen der Möglichkeit einer Mesomerie in diesem Allylkation ist mit folgenden Grenzanzordnungen zu rechnen:

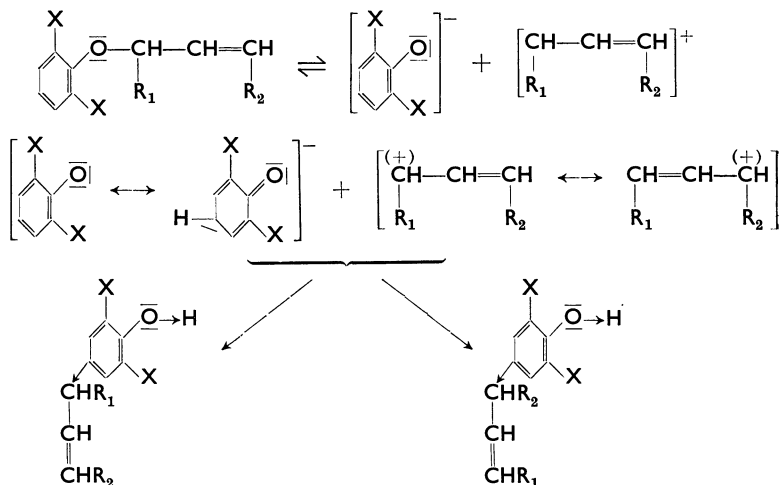


Es ist daher nicht ohne weiteres vorherzusagen, mit welchem C-Atom das wandernde Allylkation an den Ring-Kohlenstoff gebunden wird.

¹ FRIES: B. **41**, 4272 (1908). — AUWERS, K. v.: A. **447**, 162 (1926); **460**, 240 (1928) — B. **61**, 1495 (1928). — Vgl. dagegen ROSENMUND u. A. SCHNURR: A. **460**, 56 (1928). — Dem widerspricht K. v. AUWERS u. A. MAUSS: A. **464**, 293 (1928).

² CLAISEN: B. **45**, 3157 (1912) — A. **418**, 69 (1919).

Mit Sicherheit läßt sich aber aus diesen Darlegungen folgern, daß im Gegensatz zur Wanderung nach der ortho-Stellung hier nicht *regelmäßig* ein „Umklappen“ erfolgen muß. Bei der para-Wanderung kann ein „Umklappen“ eintreten oder ausbleiben; beide Vorgänge erscheinen hier möglich. Diese Theorie der Allylumlagerung wird durch die eindeutigen Versuche von O. MUMM¹ erhärtet.

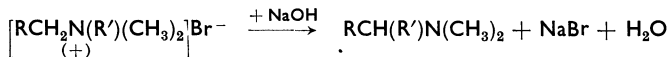


Während hier die kryptoionische Wanderung eines mesomeriefähigen Allylkations angenommen wird, erklärt O. MUMM die Reaktion durch intermediäres Auftreten freier Radikale. Bewiesen ist diese Auffassung aber nicht. Es ist jedoch durchaus möglich, daß je nach den Versuchsbedingungen bald der ionische, bald der „atomare“ Reaktionsweg mit größerer Geschwindigkeit beschritten wird. Wie schon bei früheren Gelegenheiten betont wurde, ist es nicht richtig, die Frage ob ionischer oder atomarer Reaktionsweg als ein Entweder-Oder zu stellen. Beide Reaktionswege können beschritten werden, und es ist ohne eine sehr gründliche reaktionskinetische Prüfung vorerst nicht möglich, die Frage in dem einen oder anderen Sinn sicher zu entscheiden².

¹ MUMM, O., u. F. MÖLLER: B. **70**, 2215 (1937); dort weitere Schrifttumsangaben. — MUMM, O., H. HORNHARDT u. J. DIEDERICHSEN: B. **72**, 100, 1523 (1939). — SPÄTH, E., u. F. KUFFNER: B. **72**, 1580 (1939). — Vgl. auch B. EISTERT: Buch, S. 97 u. PRÉVOST: C. r. **185**, 1283 (1927). — BURTON u. INGOLD: Soc. **1928**, 904. — HÜCKEL, E.: Z. El.Ch. **43**, 774 (1937). — HURD u. POLLACK: J. org. Chemistry **3**, 550 (1939).

² Eine Kationotropie ist auch die STEVENSsche Umlagerung; vgl. Soc. **1930**, 2107, 2119; **1932**, 1932.

Es handelt sich hier um die Wanderung eines Anions, z. B. des Benzyl-Anions vom quartären N-Atom an das benachbarte C-Atom:

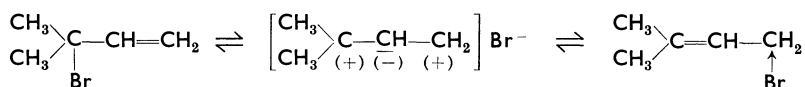


R = Acetyl, Benzoyl, Phenyl, Vinyl und R' = Benzyl, Phenyläthyl, Benzhydryl, 9-Fluorenyl, Phenacyl. Die Dimethylammoniumgruppe kann auch durch die

2. Anionotropie.

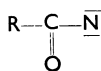
a) Abbaureaktionen nach HOFMANN, CURTIUS, LOSSEN.

Während bei den im vorangehenden Abschnitt wiedergegebenen innermolekularen Umlagerungen ein Kation wandert, kennt man auch eine Reihe von Reaktionen, die mit der Ablösung eines Anions (kryptoionisch bzw. als Ion) beginnen. Für die Art der Abspaltung als Kation oder Anion sind die durch Schlüsselatome im Molekül hervorgerufenen polarisierenden Einflüsse verantwortlich. Zu den anionotropen Umlagerungen gehören einige in früheren Abschnitten bereits besprochene Reaktionen, z. B. die nach CANNIZZARO benannte Disproportionierung von Aldehyden (eine *H-Anionotropie*; vgl. Kap. II, S. 151)¹, dann die Überführung einer Carbonsäure in die homologe Verbindung (vgl. Kap. III, S. 228); die Umwandlung der Diazoketone (vgl. Kap. III, S. 228) sowie die meisten „Allylumlagerungen“, z. B.

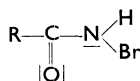


Die *Abbaureaktionen* von A. W. HOFMANN, CURTIUS und LOSSEN, die alle zum gleichen Endprodukt führen, entsprechen in ihrem Reaktionsverlauf dem Säureaufbau nach ARNDT und EISTERT (Kap. III, S. 227/8).

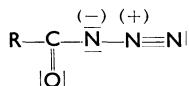
Der intermediär entstehende Molekültorso



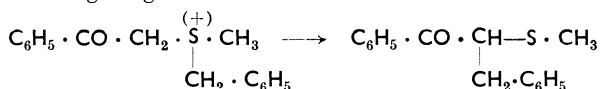
der nach HOFMANN aus dem Säureamid



durch Abspaltung von $\text{H} \leftarrow \text{Br}^2$ bzw. nach CURTIUS und LOSSEN aus dem Säureazid



Piperidiniumgruppe ersetzt werden. Auch entsprechende Sulfoniumverbindungen zeigen diese Umlagerung.



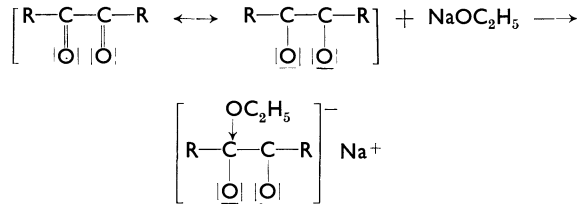
THOMSON u. STEVENS: Soc. **1930**, 2107, 2119; **1932**, 69.

¹ Vgl. auch H. FREDENHAGEN u. K. F. BONHOEFFER: Ph. Ch. (A) **181**, 379 (1938).

² HAUSER, CH. R., u. W. B. RENFROW jr.: Am. Soc. **59**, 121 (1937).

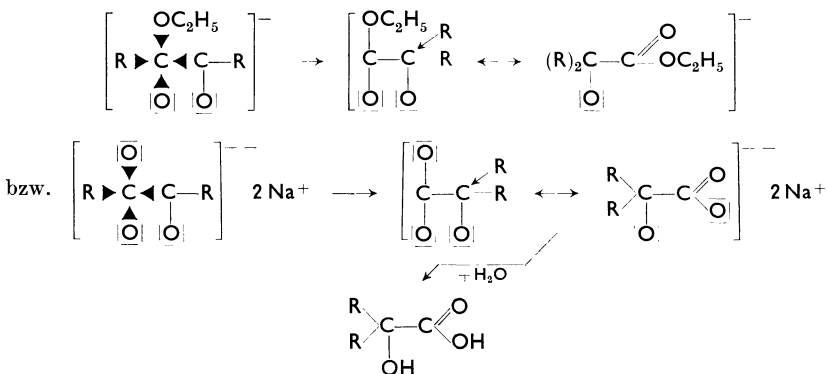
b) Benzilsäureumlagerung.

Auch die Benzilsäure-Umlagerung läßt eine ähnliche elektronentheoretische Deutung zu¹. Die beiden Carbonyle beeinflussen sich gegenseitig im gleichen Sinne. Die dadurch entstehende innere „Spannung“ kann ihren Ausgleich durch Aufnahme von NaOC_2H_5 oder NaOH an eine „aufgerichtete“ Carbonylgruppe finden.



Die intermediäre Aufnahme von NaOH bzw. NaOC_2H_5 bestätigen die von J. ROBERTS und H. C. UREY² durchgeführten Untersuchungen der Benzilsäureumlagerung in ^{18}O -haltigem Wasser. Benzil tauscht mit ^{18}O -haltigem Wasser in alkalischer Lösung wesentlich rascher den Sauerstoff aus als in neutraler. Das Anlagerungsprodukt geht in einem langsamen, geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in das Benzilsäure-Ion über.

In diesem Anion ist das Oktett des einen C-Atoms durch die induktiven Effekte der Schlüsselatome so weit „desintegriert“, daß sich ein Substituent als Anion vom C-Atom ablösen kann. Er „wandert“ in die Oktettlücke des anderen C-Atoms, wobei sich das Anion eines α -Oxysäureesters bzw. einer α -Oxysäure bildet. Die bei der Ester- bzw. Salzbildung auftretende Mesomerie-Energie läßt den einmal eingeleiteten Reaktionsweg zu Ende gehen und macht die Wanderung gerade von $\text{R}^{(-)}$ verständlich.

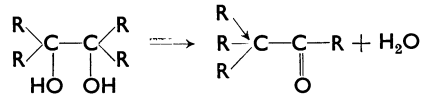


¹ Vgl. B. EISTERT: B. **68**, 215 (1935).

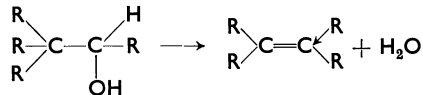
² ROBERTS, J., u. H. C. UREY: Am. Soc. **60**, 880 (1938). — Über Methoden und Ergebnisse der Umwandlung von Isotopen in der Chemie (mit Ausnahme des schweren Wasserstoffes) siehe O. REITZ: Z. El.Ch. **45**, 100 (1939); dort zahlreiche Schrifttumsangaben.

c) Pinakolin-, Retropinakolinumlagerung.

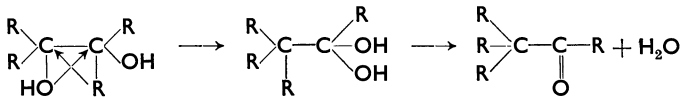
Die Pinakolinumlagerung, d. h. der Übergang eines Pinakons in das entsprechende Pinakolin¹ verläuft in ähnlicher Weise:



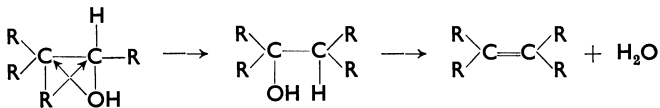
In naher Beziehung hierzu steht die *Retropinakolinumlagerung*, die zu einem Äthylenderivat führt:



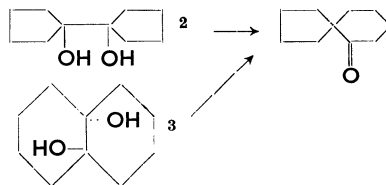
Schematisch kann man beide Vorgänge durch einen Platzwechsel von R und OH darstellen, dem eine Wasserabspaltung folgt:



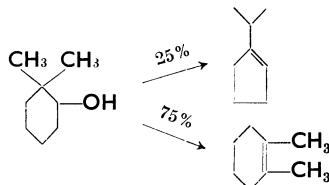
bzw.



Sind die Substituenten R ringförmig zusammengesetzt, so treten bei diesen Umlagerungen sogar Ringerweiterungen oder Ringverengungen ein:



Retropinakolinumlagerung⁴:



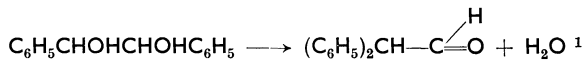
¹ FITTIG: A. **114**, 56 (1860).

² MEISER: B. **32**, 2049 (1899). — ZELINSKY u. SCHUIKIN: B. **62**, 2180 (1929).

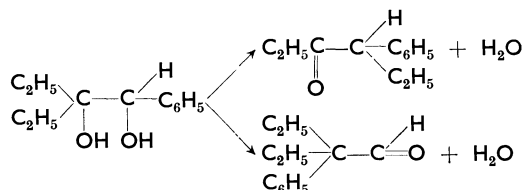
³ HÜCKEL, W., u. R. DANNEEL: A. **474**, 127 (1929).

⁴ MEERWEIN, H., u. UNKEL: A. **376**, 152 (1910); **405**, 129 (1914); **417**, 255 (1918) — J. pr. **104**, 289 (1922).

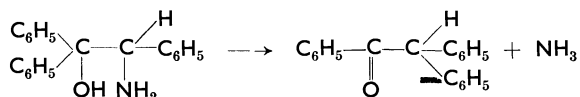
Ebenso wie die tertiären Glykole bei der Umlagerung Pinakoline liefern, entstehen aus sekundären Glykolen Aldehyde, z. B.



Ist eine sekundäre und eine benachbarte tertiäre Alkoholgruppe vorhanden, dann können beide Reaktionswege beschriftet werden²:

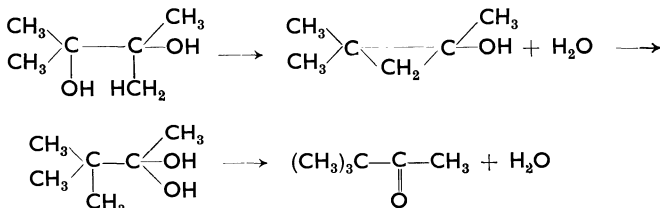


Auch α , β -Aminoalkohole erleiden eine gleichartige Umwandlung³:



Für alle diese Umlagerungen ist die Anwesenheit von Säuren erforderlich.

Beide Reaktionen, sowohl die Pinakolin- wie die Retropinakolinumlagerung, haben sehr vielseitige Bearbeitung gefunden, ohne daß es vom Valenzstandpunkt aus gelang, einen allgemein befriedigenden Reaktionsmechanismus aufzufinden. ZELINSKY⁴ nahm die intermediäre Bildung eines Kohlenstoff-3-Rings an, der nicht an der Stelle geöffnet wird, an der ein Ringschluß stattfand.



Andere Erklärungsversuche stellten die intermediäre Bildung von Äthylenoxydringen⁵ bzw. das Auftreten von Diradikalen⁶ in den Vordergrund. Gegen jede dieser vorgebrachten Deutungen lassen sich aber schwerwiegende Bedenken und Einwände geltend machen. Es ist hier nicht möglich, das sehr umfangreiche theoretische und experimentelle Material zur Frage dieser Umlagerungsreaktionen zu behandeln.

¹ DANILOFF, S., u. VENUS-DANILOVA: B. **59**, 1032 (1926).

² DANILOFF, S., u. E. VENUS-DANILOVA: B. **59**, 377 (1926).

³ MCKENZIE: Soc. **125**, 2105 (1924).

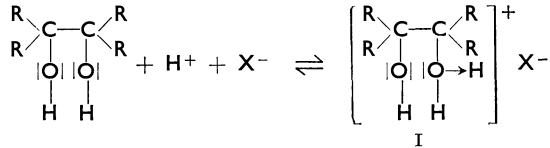
⁴ ZELINSKY u. ZELIKOW: B. **34**, 3251 (1901). — Vgl. auch ERLÉNMEYER: B. **14**, 322 (1881).

⁵ ZINCKE u. BREUER: A. **198**, 146 (1879). — ERLÉNMEYER jr.: A. **416**, 84 (1901). — KRASSUSKY: C. **1902 II**, 1095. — NEF: A. **335**, 243 (1904).

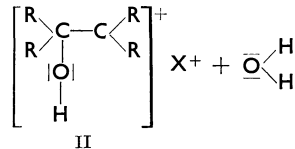
⁶ TIFFENEAU: C. r. **143**, 687 (1906) — A. ch. (8) **10**, 330 (1907).

Dagegen soll im folgenden die sich aus der Elektronentheorie ergebende Deutung kurz wiedergegeben werden¹:

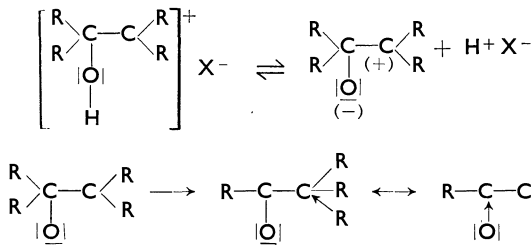
In erster Phase addiert sich das Proton der zur Umlagerung stets erforderlichen Säure an ein einsames π -Elektronenpaar des Sauerstoffs unter Oxoniumsalzbildung:



Aus dem entstandenen Kation I tritt infolge der induktiven Effekte des O-Atoms Wasser $\overline{\text{O}}\text{H}$ aus, es bildet sich das Carbeniumkation II:



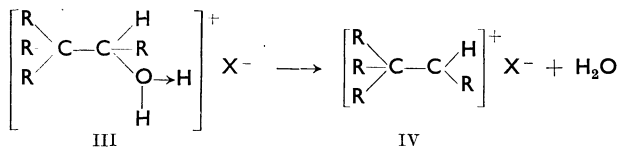
Die Auffüllung der Elektronenlücke am C-Atom erfolgt nun so, daß unter „Wanderung“ eines R-Anions das Pinakolin entsteht:



Die Pinakolinumlagerung ist daher ebenso wie die Benzilsäure- oder die beim Auf- und Abbau von Carbonsäuren erfolgenden Umlagerungen eine Anionotropie.

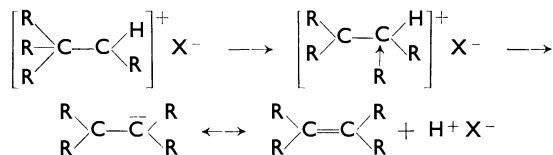
In ähnlicher Weise läßt sich die **Retropinakolinumlagerung** elektronentheoretisch formulieren:

Aus dem mit Säuren zunächst gebildeten Oxoniumkation III wird H_2O abgespalten, es entsteht ein Carbeniumkation IV:



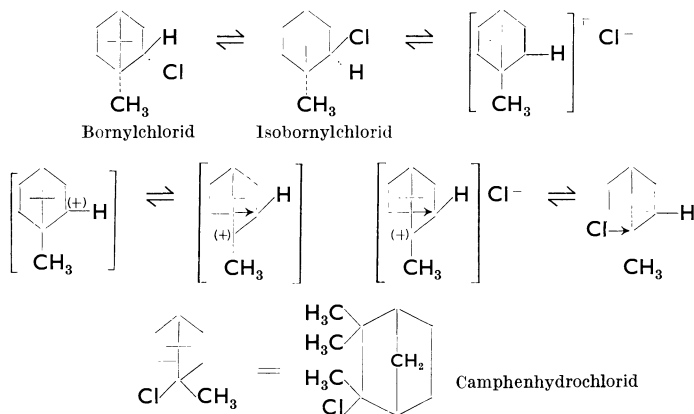
¹ Vgl. hierzu die Zusammenstellung des einschlägigen Schrifttums bei W. HÜCKEL: Grdgl. Bd. I S. 226 usf.

In diesem Kation findet wieder eine „Wanderung“ eines R-Anions statt, worauf sich unter Austritt von $H \leftarrow X$ eine $C=C$ -Doppelbindung herstellen kann.



Sinngemäß läßt sich auch der Verlauf der WAGNER-MEERWEINSchen¹ Umlagerung, z. B. Camphenylhydrochlorid \rightleftharpoons Isobornylchlorid, darstellen.

Wegen der aus sterischen Gründen folgenden Unmöglichkeit, in der letzten Phase eine $C=C$ -Doppelbindung auszubilden, tritt hier die Stabilisierung durch erneute Anlagerung von HCl ein, wobei schließlich aus dem sekundären Ausgangshalogenid ein tertiäres Halogenid entsteht:

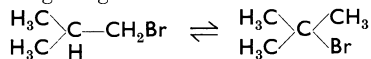


Durch die meisterhaften Untersuchungen von MEERWEIN ist eindeutig festgestellt worden, daß diese Umlagerungsreaktionen mit der Bildung eines Carbeniumkations beginnen. Daher ist der Einfluß des Lösungsmittels und die Natur des Säure-Esters auf die Ionisierung und Isomerisierung sehr wichtig². Die eingehende Deutung des Reaktionsablaufes ist recht schwierig. Neben den allgemeinen induktiven Effekten spielen sicher räumliche Wirkungen von Substituenten bei dieser Umlagerung eine Rolle, die sich z. B. als Elektronendruck äußern können. Die Raumwirkungen treten besonders dann in Erscheinung, wenn Methylgruppen als Substituenten im Molekül vorhanden sind³. Alkyl-

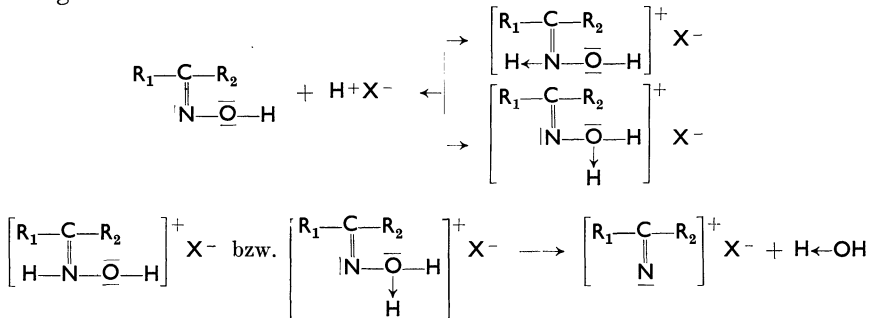
¹ WAGNER, G.: J. russ. physik.-chem. Ges. **31**, 680 (1899). — MEERWEIN: A. **435**, 190 (1924); **453**, 16 (1927).

² Eine ausgezeichnete Darstellung der MEERWEINSchen Arbeiten gibt W. HÜCKEL: Theoretische Grundlagen der organischen Chemie. Bd. I, S. 236. Leipzig 1934, Akad. Verlagsges. Dort auch weitere Schrifttumsangaben. — Ferner TH. P. NEVELL, E DE SALAS u. CHR. L. WILSON: Soc. **1939**, 1188.

³ Vgl. auch die Umlagerung:

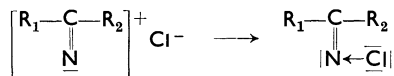


Umlagerung in ein Kation mit einem Stickstoffelektronensextett übergeht.

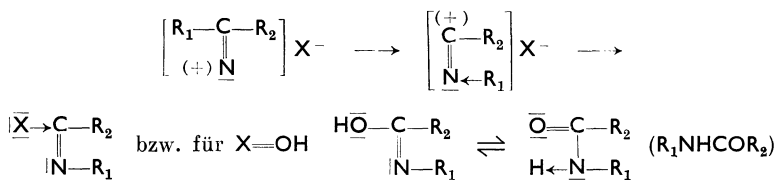


In dem entstehenden „Azenium“-Kation „wandert“ der Rest R_1 oder R_2 als Anion, also mit seinem vollständigen Elektronenpaar in die Elektronenlücke am Stickstoff.

Die Auffüllung der Elektronenlücke am Stickstoffatom ist grundsätzlich auch durch das Anion der katalysierenden Säure möglich. Es entsteht z. B. dann ein N-Chlorimid, wenn $X = Cl$ ist.



Die Bildung dieses N-Chlorimids ist aber sehr wenig begünstigt, denn das Halogen wie das Stickstoffatom sind beide sehr stark elektronenaffin. Daher findet die Ausweichreaktion durch Wanderung des R_1 bzw. R_2 -Restes als Anion in die Elektronenlücke des Stickstoffs statt. Die Kohlenstoffatome der Reste R_1 oder R_2 geben dem elektronenaffineren N-Atom das Elektronenpaar, welches es zur Auffüllung seines Oktetts benötigt. Gleichzeitig setzt sich aus denselben Gründen das elektronenaffinere Anion an die freiwerdende Elektronenlücke des C-Atoms und stabilisiert damit sein eigenes und das C-Elektronenoktett. Induktive, elektromere und allgemeine Raumeffekte beherrschen demnach die BECKMANNsche Umlagerung. Die Wanderung von OH und R_1 bzw. R_2 ist eine Anionotropie. Diese Reaktion



rückt damit in Parallele zu den vorgenannten anionotropen Umlagerungsreaktionen. Für die Richtigkeit des vorgetragenen Reaktionsablaufs lassen sich eine Reihe experimenteller Ergebnisse heranziehen. So begünstigen nach den Untersuchungen von CHAPMAN¹ stark ionisie-

¹ CHAPMAN: Soc. 1933, 806; 1934, 1550; 1935, 1223; 1936, 448.

rende Lösungsmittel die Umlagerung. Ebenso erhöhen elektronenanziehende Gruppen in $=N-OX$ die Umwandlungsgeschwindigkeit.

Beispielsweise ist der Benzophenonoxim-2, 4-dinitrophenyläther noch bei 100° stabil, während sich der Pikryläther schon bei 40° umlagert¹.

Zu der elektronentheoretischen Deutung aller dieser Umlagerungen ist grundsätzlich zu bemerken, daß die angegebenen Formeln nur gedachte Grenzanordnungen der Elektronenverteilung darstellen. Es braucht in Wirklichkeit z. B. keineswegs zu einer vollständigen Abionisierung der betreffenden Gruppen zu kommen (Kryptoionenbildung!) oder zur Ausbildung fester stabiler Protonenbindungen. Gerade bei der Leichtigkeit, mit der solche Umlagerungen vielfach erfolgen, ist mit einer raschen *inermolekularen* Umlagerung ohne Zwischenbildung stabiler Verbindungen zu rechnen.

Schließlich können die Elektronenformeln ebensowenig wie alle anderen Formulierungen ein sicheres Bild davon geben, in welcher Richtung eine räumliche Umgruppierung der Liganden stattfinden muß. Die feineren räumlichen Verhältnisse lassen sich verständlicherweise nicht in einer vereinfachten zweidimensionalen Schreibweise ausdrücken. Hier ist allen formalen Ausdrucksmitteln eine natürliche Grenze gesetzt.

VI. Konstitution und Farbe.

A. Allgemeines.

Von den zahlreichen Problemen des Zusammenhanges von chemischer Konstitution einerseits, und Farbe, Geruch, Geschmack, physiologischer Wirksamkeit und sonstigen Eigenschaften der Stoffe andererseits, ist besonders das Erstgenannte in den letzten Jahrzehnten eingehend bearbeitet worden². Zwar ist seit einiger Zeit durch die stürmische Entwicklung der Naturstoffchemie die Frage des Zusammenhanges von Konstitution und physiologischer Wirkung besonders eifrig untersucht worden. Allein die erzielten Erfolge stecken noch zu sehr in den Anfängen, um einer allgemeinen, umfassenderen Deutung zugänglich zu sein.

Anders das Problem von *Konstitution und Farbe*. Die Entwicklung der organischen Chemie in den letzten 60 Jahren hatte ihren industriellen Schwerpunkt gerade auf dem Gebiet der organischen Farbstoffe, so daß ein ungeheures Tatsachenmaterial angehäuft und vielfach eine theoretische Sichtung und Deutung des genannten Zusammenhanges angestrebt wurde. Es ist interessant zu beobachten, daß bis in die letzten Jahre hinein verschiedene Theorien sich „feindlich“ gegenüberstanden.

¹ Weitere Angaben siehe LACHMANN: Am. Soc. **46**, 1477 (1924); **47**, 260 (1925). — Vgl. auch STIEGLITZ: Am. Soc. **36**, 272 (1914). — Ferner M. KUHARA: On the Beckmann Rearrangement. Imp. University of Kyoto. Tokio 1926.

² Vgl. z. B. die Darstellung bei HENRICH: Theorien der organischen Chemie. Braunschweig.

Erst seit kurzem scheint hierin ein Wandel eingetreten zu sein¹. Die Durchdringung der theoretischen organischen Chemie mit der neueren Elektronentheorie, insbesondere der Mesomerielehre, sowie die Entwicklung der quantenmechanischen Grundlagen des Bindungszustands der Atome in organischen Stoffen gestatten es heute, über die reine Sichtung und Ordnung des angehäuften Materials hinaus in manchen Fällen schon einen quantitativen Zusammenhang zwischen der chemischen Konstitution und der Lichtabsorption, also der Farbe, zu erkennen.

Wenn wir einen Stoff als farbig erkennen, dann besitzt er die Eigenschaft, aus dem sichtbaren Spektrum einzelne Wellenlängen bevorzugt zu absorbieren. Liegt die Absorption nur in einem recht engen Spektralbereich, so zeigt das durchfallende Licht die Komplementärfarbe des absorbierten, z. B.:

Tabelle 17.

A	Spektralfarbe	Komplementärfarbe
7500—6050	rot	blaugrün
6050—5950	orange	grünblau
5950—5800	gelb	blau
5800—5600	gelbgrün	violett
5600—5000	grün	purpur
5000—4900	blaugrün	rot
4900—4800	grünblau	orange
4800—4350	blau	gelb
4350—4000	violett	gelbgrün

Die Farbe eines Stoffes wird durch die *Lage und Intensität der Absorption* bestimmt. Unter einer Farbvertiefung (bathochrome Wirkung) versteht man eine Verschiebung der Absorption zum Rot, also zu längeren Wellen, und unter Farberhöhung (hypsochrome Wirkung) den gegenteiligen Effekt. Man weiß seit langem, daß eine Reihe von Atomgruppen bei ihrer Einführung in Farbstoffmoleküle entweder den einen oder den anderen Effekt hervorrufen. Die *Intensität* der Absorption steht nicht mit dieser Farbvertiefung oder -erhöhung in Zusammenhang. Vielmehr läßt sich die Intensität der Absorption aus der Größe des Absorptionskoeffizienten k ermitteln. k steht zu der Lichtschwächung, die ein Lichtstrahl beim Durchlaufen einer d cm dicken Substanzschicht von der eingestrahnten Intensität J_0 auf J erleidet, in folgender Beziehung:

$$k = \frac{1}{d} \cdot \lg \frac{J_0}{J}.$$

Für eine molare Konzentration von m Mol pro Liter einer Lösung des absorbierenden Stoffes in einem nicht absorbierenden Lösungsmittel

¹ Vgl. dagegen HERTEL: Ph. Ch. **44** (B), 261 (1939). — Neuere Darstellungen siehe bei B. EISTERT: Buch, S. 173ff. — HÜCKEL, E.: Z. El.Ch. **43**, 829 (1937). — LEWIS, G. N., u. M. KALVIN: Chem. Rev. **25**, Nr 2 Okt. (1939). — FÖRSTER, TH.: Z. El.Ch. **45**, 548 (1939). Auf die Arbeiten von TH. FÖRSTER, in der sich eine sehr gute Zusammenstellung des betreffenden Schrifttums findet, ist im folgenden vielfach Bezug genommen. — PAULING, L.: A Theory of the Colour of Dyes. Proc. nat. Acad. Sci. USA. **25**, Nov. 1931.

wird der molare Extinktionskoeffizient dementsprechend:

$$\varepsilon = \frac{1}{m \cdot d} \lg \frac{J_0}{J}.$$

Die in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ bzw. Wellenzahl $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ oder der Frequenz $\nu = c/\lambda$ ($c =$ Lichtgeschwindigkeit) als Ordinate aufgetragenen Extinktionskoeffizienten gestatten die Lage der Absorption und ihre Intensität objektiv wiederzugeben.

B. Physikalische Grundlagen.

Wie kommt die Lichtabsorption eines Stoffes zustande? Ohne im einzelnen auf die physikalischen Grundlagen des Absorptionsvorgangs einzugehen, sei im folgenden nur das für das Verständnis unbedingt Notwendige kurz wiedergegeben. Im übrigen muß hier zum eingehenden Studium auf die Lehrbücher der Physik und physikalischen Chemie hingewiesen werden.

Nach der klassischen Elektronentheorie von J. STARK¹, H. A. LORENTZ² und DRUDE³ ist es zur Absorption elektromagnetischer Strahlung Vorbedingung, daß in den betreffenden Molekülen ein „schwingungsfähiges“ System vorhanden ist, das durch Resonanz mit elektromagnetischen Lichtwellen angeregt wird und dabei Energie aufnimmt. Für die Absorption im sichtbaren und ultravioletten Teil des Spektrums sind die in den Molekülen oder Atomen vorhandenen *Elektronen* verantwortlich, und zwar gerade die lockeren Elektronen der einzelnen Atome, die für die gegenseitige Bindung und damit für den Gesamtaufbau eines Moleküls maßgeblich sind. Aus diesen Überlegungen folgt weiterhin, daß die ultraroten Absorptionsgebiete auf Schwingungen der schwereren *Atomkerne* zurückzuführen und damit wesentlich anderen Ursprungs sind als die Absorptionen im sichtbaren und ultravioletten Gebiet. Aus der DRUDEschen Theorie ergibt sich ferner, daß diese Elektronenschwingungen recht stark gedämpft sind infolge einer allmählichen Übertragung der Energie von den Elektronen auf die Atomschwingungen. Daher braucht die Absorption nicht scharf bei einer Eigenfrequenz des schwingungsfähigen Systems einzusetzen, sondern kann sich nach beiden Seiten über ein verhältnismäßig großes Wellenlängengebiet erstrecken. Die Absorptionsgebiete der Moleküle sind im Gegensatz zu den linienhaften der Atome ausgedehnter.

Diese klassische Vorstellung⁴ vom Mitschwingen der Elektronen in einem schwingungsfähigen System wurde durch die neueren quantentheoretischen Vorstellungen beträchtlich geändert. Nach der BOHR-

¹ STARK, J., W. STAUBING, C. J. ENKLAAR u. P. LICHY: Jahrbuch d. Radioaktivität und Elektronik **10**, 139 (1913).

² LORENTZ, H. A.: Zittingsversl. Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam **1898/99**, 506, 555.

³ DRUDE: Ann. Phys. Leipzig **14**, 677, 936 (1904).

⁴ Vgl. hierzu besonders J. STARK, W. STAUBING, C. J. ENKLAAR u. P. LICHY: Jahrbuch d. Radioaktivität u. Elektronik **10**, 139 (1913).

schen Quantentheorie gibt es für die Elektronen in Atomen oder Molekülen eine Reihe bestimmter, stationärer Zustände mit verschiedenen Energien. Neben dem Grundzustand E_0 , dem Zustand niedrigster Energie, sind andere energiereichere Zustände E_1, E_2 usw. vorhanden, in die das schwingungsfähige System bei der Absorption elektromagnetischer Strahlung übergehen kann. Die absorbierte Lichtmenge $h \cdot \nu$ ist gleich der Energiedifferenz $E_1 - E_0$ für den Übergang vom Grundzustand E_0 in den angeregten Zustand E_1 , so daß z. B. für den Übergang vom Grundzustand E_0 in den niedrigsten angeregten Zustand E_1 Licht mit der Frequenz ν in Energiequanten $h\nu$ entsprechend $h \cdot \nu = E_1 - E_0$ absorbiert wird.

An sich kann, wie schon gesagt, mit einem solchen Elektronenübergang eine Anregung der Atomschwingungen des Moleküls verbunden sein, so daß sich auch in dieser quantentheoretischen Darstellung ein breites Frequenzgebiet der Absorption ergibt. Da dieser Vorgang den für uns wesentlichen eigentlichen Elektronenübergang nur kompliziert, soll er im folgenden vernachlässigt werden. Gleichfalls sei von der Einwirkung des Lösungsmittels abgesehen, das durch Störung des eigentlichen Effektes infolge Wechselwirkung des schwingenden Systems mit den benachbarten Lösungsmittelmolekülen die Absorptionsbanden breiter, verschobener und verwaschener macht. Die Entwirrung der Bandenspektren ist daher bei komplizierteren Molekülen sehr erschwert, so daß man sich praktisch auf die Festlegung der Absorptionsmaxima und ihrer Intensitäten beschränkt.

Die Energiedifferenz $E_1 - E_0 = h \cdot \nu$ wird als Anregungsenergie bezeichnet. Aus der Beziehung $E = h \cdot \nu$ folgt, daß, je größer die Anregungsenergie ist, um so kleiner ist die Wellenlänge des absorbierten Lichtes. In einem besonders stabilen Elektronensystem, wie es in den Paraffinen vorliegt (nur σ -Elektronen), liegt die Absorption bei hohen Frequenzen¹. So absorbieren diese Stoffe im Gebiet von $\lambda \approx 1800$ bis 2000 \AA^2 . Liegt dagegen ein weniger stabiles Elektronensystem (π -Elektronen) vor, so rückt die Absorption zu kleineren Frequenzen ins Sichtbare hinein.

In Weiterführung der BOHRschen Atomtheorie durch HEISENBERG und SCHRÖDINGER³ ist in der neueren Quantentheorie eine Vorstellung geschaffen worden, die die Aussicht hat, auch exakte Aussagen über diese Vorgänge zu machen. Da die als farbige Stoffe in Betracht kommenden organischen Verbindungen meist recht komplizierte Zusammensetzung aufweisen, ist die exakte mathematische Behandlung nach der neueren Quantenmechanik sehr schwierig, so daß mit Näherungsverfahren gearbeitet wird. Diese Näherungsmethoden sind von HUND⁴,

¹ Zusammenfassende Darstellung der Zusammenhänge von UV.-Absorptionsspektren und Konstitution organischer Verbindungen siehe K. DIMROTH: *Ang. Ch.* **52**, 545 (1939).

² SCHEIBE, G., u. H. GRIENEISEN: *Ph. Ch. (B)* **25**, 52 (1934). — WOLF, K. L.: *Ph. Ch. (B)* **2**, 39 (1929).

³ HEISENBERG u. SCHRÖDINGER: Vgl. Kap. I, S. 4.

⁴ HUND: *Z. Physik* **73**, 1, 563 (1931).

MULLIKEN¹, SLATER², PAULING³, E. HÜCKEL⁴, SKLAR⁵ und TH. FÖRSTER⁶ entwickelt worden. Sie gestatten es, die Energie der einzelnen stationären Elektronenzustände im Molekül rechnerisch zu erfassen, aber bisher nur in wenigen allereinfachsten Fällen. Die Differenzen dieser Zustände geben nach der BOHRschen Beziehung die Lage der Absorption im Sichtbaren und im Ultraviolett wieder. In qualitativer Hinsicht sind die aus der Quantentheorie und namentlich der Mesomerielehre sich ergebenden Folgerungen, aufbauend auf den von F. ARNDT⁷ entwickelten Gedankengängen, von B. EISTERT⁸ auf die eigentlichen Farbstoffmoleküle ausgedehnt worden.

Die durch Absorption elektromagnetischer Strahlung hervorgerufene Energieerhöhung des Moleküls kann sich in verschiedener Weise auswirken. Meistenteils wird sie in kinetische Energie, also Wärme, umgesetzt. Mitunter reicht der Energiezuwachs aber auch aus, um chemische Reaktionen in Gang zu bringen (photochemische Einwirkung des Lichts!). Schließlich kann das angeregte Elektron unter Ausstrahlung des Fluoreszenzlichtes in niedrigere Elektronenzustände oder in den Grundzustand zurückfallen. Das dabei ausgestrahlte „Fluorescenz“-Licht ist daher eng mit dem Absorptionsvorgang verknüpft. Entsprechend dem Übergang des angeregten Elektronenzustands in niedrigere angeregte Zustände oder in den Grundzustand besteht das Fluoreszenzspektrum aus mehreren Banden⁹.

C. Chemische Farbtheorien.

1. Die Entwicklung des Chromophorbegriffes seit N. O. WITT.

GRAEBE und LIEBERMANN¹⁰ haben erstmalig die Beobachtung gemacht, daß die Farbe mit dem ungesättigten Charakter der betreffenden Verbindung zusammenhängt. Diese Beobachtung führte N. O. WITT¹¹ zur Aufstellung seiner grundlegenden Farbtheorie. Nach seiner Anschauung beruht die Farbe einer Verbindung auf der Anwesenheit gewisser ungesättigter Atomgruppierungen, wie z. B. C=C, C=O, C=N—, N=N, N=O, NO₂, die als Farbträger „*Chromophore*“ bezeichnet wurden. Die Verbindungen, welche diese Atomgruppen enthalten, wurden dementsprechend „*Chromogene*“ genannt.

¹ MULLIKEN: *Physic. Rev.* **40**, 55; **41**, 40, 751 (1922) — *J. chem. Physics* **1**, 492 (1933); **3**, 506, 514, 517, 564, 635 (1935).

² SLATER: *Physic. Rev.* **37**, 481; **38**, 1109 (1931).

³ PAULING: *Am. Soc.* **53**, 1367 (1931) — *J. chem. Physics* **1**, 280 (1933); **1**, 362, 679 (1933).

⁴ HÜCKEL, E.: *Z. Physik* **70**, 204; **72**, 310 (1931); **83**, 632 (1933) — *Z. El.Ch.* **43**, 752, 827 (1937).

⁵ SKLAR: *J. chem. Physics* **5**, 669 (1937).

⁶ FÖRSTER, Th.: *Ang. Ch.* **52**, 223 (1939).

⁷ ARNDT, F.: *B.* **56**, 2406 (1923); **63**, 3125ff. (1930).

⁸ EISTERT, B.: *Tautomerie und Mesomerie*, S. 173.

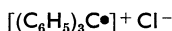
⁹ Zusammenhänge zwischen Fluorescenz und chemischer Konstitution siehe O. MUMM: *B.* **72**, 29 (1939). — Über Chromoisomerie vgl. E. HERTEL u. M. SCHINZEL: *Z. El.Ch.* **45**, 401 (1939).

¹⁰ GRAEBE, C., u. H. LIEBERMANN: *B.* **1**, 106 (1868).

¹¹ WITT, N. O.: *B.* **9**, 522 (1876); **21**, 321 (1888).

Eine Häufung von Chromophoren im Molekül bedingt eine Farbvertiefung. Allerdings ist ein Stoff, der einen Chromophor enthält, z. B. das Azobenzol, noch lange kein technisch brauchbarer Farbstoff. Damit der Farbstoffcharakter eines „Chromogens“ entwickelt wird, ist nach WITT die Anwesenheit von sogenannten „Auxochromen“ im Molekül notwendig. Auxochrome Gruppen sind z. B. folgende Atomgruppierungen: NH_2 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, OH , OCH_3 . Ihre Wirkung ist zweifach. Einmal kann durch auxochrome Gruppen das Haftvermögen des Farbstoffs an der Faser hergestellt und zum anderen die Farbe „vertieft“ werden. WITT hatte weiterhin gefunden, daß zuweilen die Salzbildung eine beträchtliche Vertiefung und Intensitätssteigerung der Farbe einer Verbindung hervorruft. In diesen grundlegenden Arbeiten über den Zusammenhang von Konstitution und Farbe ist im wesentlichen schon das Richtige getroffen. Lediglich die näherungsweise mathematische Behandlung ist erst in dem letzten Jahrzehnt möglich gewesen. Bis zu dieser letzten Entwicklung haben die WITTSchen Begriffe Chromophor und Auxochrom von verschiedenen Seiten eine andere Deutung erfahren. PFEIFFER¹ fügte wegen der Farbigkeit freier Radikale auch das koordinativ „ungesättigte“ C-Atom ergänzend in die Reihe der Chromophore ein. DILTHEY² ging noch einen Schritt weiter und löste die WITTSchen Chromophore, die aus ungesättigten Atomgruppen bestehen, in „koordinativ ungesättigte“ Einzelatome auf. So wird z. B. die C=N-Gruppe in einen C- und einen N-Chromophor zerlegt. „Koordinative Ungesättigkeit“ bedeutet, daß das betreffende Atom in seinen Bindungsverhältnissen weniger direkte Atomnachbarn besitzt als seiner maximalen (räumlichen) Koordinationszahl entspricht. Im Methan, Äthan usw. und im Diamant sind alle Bindungen des C-Atoms mit Nachbaratomen abgesättigt. Nicht aber in einem Äthylen, einem Keton, im Azobenzol, im Benzol und im Graphit, Verbindungen, in denen das C-Atom nur drei räumliche Atomnachbarn hat. Daher enthalten letztere Verbindungen im Sinne DILTHEYS chromophore Einzelatome.

Die Wirkung des Chromophors wird nach DILTHEY beim Übergang in den ionoiden Zustand sowohl nach Farbtiefe wie Intensität erheblich gesteigert. Ein einzelnes „ausgezeichnetes“ Chromophoratom wird als Träger der Ladung angesehen, z. B. in den Ionen des Tritylchloromethans das C-Atom,



dessen Kennzeichnung in der Schreibweise der „Bonner Schule“ durch einen Punkt (koordinativ ungesättigtes Atom) vorgenommen wird. Wir vermeiden den „Bonner Punkt“ zur Kennzeichnung der „Lücke“, um Verwechslungen mit dem vielfach noch üblichen Symbol für ein Elektron zu begegnen.

In der insbesondere von WIZINGER³ ausgebauten Bonner Farbtheorie wird auch der Auxochrombegriff umgestaltet. Neben den beiden

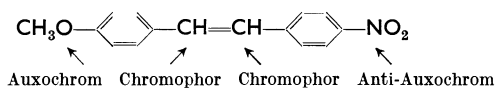
¹ PFEIFFER: A. **376**, 292 (1910).

² DILTHEY: B. **53**, 261 (1920); **55**, 1275 (1922) — J. pr. (2) **109**, 273 (1925).

³ WIZINGER: Ang. Ch. **39**, 564 (1926); **40**, 503, 675, 937 (1927) — B. **60**, 1377 (1927). — Organische Farbstoffe. Bonn 1933.

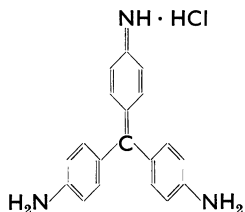
schon von WITT als wesentlich angesehenen Eigenschaften dieser Gruppen kommt noch hinzu, daß sie sich vor allem in einer Erhöhung der Beständigkeit des Farbstoffions (Kationen) auswirken sollen. Ferner wird der Begriff „*Anti-Auxochrom*“ eingeführt, der für Anionen die gleiche Rolle spielt wie der Auxochrombegriff für Kationen. Anti-Auxochrome sind z. B. folgende Gruppen: NO₂, NO, C=O u. ä., außerdem die amphoteren Gruppen C=C, N=N usw.

Diese beiden Begriffe Auxochrom und Anti-Auxochrom werden zur Erklärung des ausgesprochenen Farbzustandes nach außen hin elektrisch neutraler Moleküle, wie z. B. von



verwandt. Beide Auxochrome wirken auf zwei verschiedene Chromophoratome, die so als „Kation“ und „Anion“ erscheinen. Diese Moleküle sind demnach „*innermolekular-ionoide*“ (Zwitterionen) Farbstoffe.

Von anderen experimentellen Voraussetzungen ausgehend, waren ARMSTRONG¹ und NIETZKI² schon bald nach der Aufstellung der WITTschen Farbtheorie zu der Anschauung gelangt, daß entsprechend der auffälligen Farbe der Chinone allen Farbstoffen eine *chinoide* Atomordnung zukommen müßte. Dies sollte auch für die Triphenylmethanfarbstoffe gelten, denen hiernach folgende Strukturformeln gegeben wurden, z. B.:



A. v. BAEYER³ veränderte die NIETZKISCHE Vorstellung in der Weise, daß er in den Phenylkernen der Triphenylmethanfarbstoffe ein *Oszillieren* zwischen aromatischem und chinoidem Zustand annahm, wobei das Cl als Anion „nach der Ionentheorie ohnedies beweglicher“ sei und daher mit oszilliere.

Diese Vorstellung wurde von WILLSTÄTTER⁴ so gedeutet, daß der chinoide Zustand gleichmäßig auf alle Kerne verteilt ist. Dieses „*merichinoide*“ Farbprinzip erklärt die Tatsache, daß z. B. die Anwesenheit von mindestens zwei Aminogruppen in den Phenylkernen für die Entwicklung der Farbe sehr wesentlich ist, während die Einführung einer dritten Gruppe von untergeordneter Bedeutung ist. Zum merichinoiden Prinzip sind immer je zwei gleichartig substituierte Phenylkerne erforderlich.

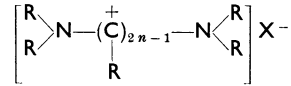
¹ ARMSTRONG: Pr. chem. Soc. [London] **27** (1882); **1892**, 101, 189, 195; **1902**, 101.

² NIETZKI: Chemie der organischen Farbstoffe. 5. Aufl. 1906, 142.

³ BAEYER, A. v.: A. **354**, 152 (1907).

⁴ WILLSTÄTTER: B. **41**, 1467 (1908).

Im Gegensatz zu dieser chinoiden Formulierungsmöglichkeit erteilten FIERZ¹ und KÖNIG² basischen Farbstoffen die folgende Struktur:



$(\text{C})_{2n-1}$ stellt eine ungeradzahlige Polymethinkette $-\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})-\text{C}(\text{R})=$ dar, die geradlinig oder verzweigt sein kann. Das Pluszeichen bedeutet nur die Gesamtladung des Kations, die im einzelnen als + und - über die ganze Kette, einschließlich der Endatome, verteilt ist. Entsprechend wird für anionische und neutrale Farbstoffmoleküle verfahren. Zu ähnlichen Vorstellungen, die sich unserer heutigen Auffassung weitgehend nähern, ist E. WEITZ³ gekommen. Die Verteilung der Ladung wird gleichmäßig auf die Endatome vorgenommen, also den Aminogruppen in obiger Formel zuerteilt, eine Anordnung, die formelmäßig mit dem alten „Valenzstrich“-Schema nicht wiedergegeben werden kann⁴. Mit dieser für die Farbeigenschaften wichtigen Ladungsverteilung wird der Anschluß an die von der Mesomerielehre gegebene Deutung des Zusammenhangs von Konstitution und Farbe möglich. Hier waren es BURY⁵ sowie ARNDT und EISTERT⁶, die zuerst eine qualitative Erklärung mittels der neuen Anschauung vom Bindungszustand in organischen Verbindungen für das Farbproblem gegeben haben.

2. Mesomerie und Farbe.

Die ungesättigten Atomgruppen der WITTSchen Chromophore und die ungesättigten Radikal-C-Atome enthalten sämtlich π -Elektronen, die zu ihrer Anregung, wie früher auseinandergesetzt wurde, wesentlich geringerer Energie bedürfen als die σ -Elektronen einfacher Atombindungen. Man ist daher berechtigt, diese Sonderstellung der π -Elektronen mit der Lichtabsorption ungesättigter Verbindungen in Beziehung zu setzen⁷.

Für die Formulierung der Verbindungen mit π -Elektronen lassen sich die Grenzformeln der Mesomerie verwenden. Die Zahl der fiktiven Grenzanzordnungen wächst sehr rasch mit der Anzahl von π -Elektronen in einem Molekül und damit wächst auch die Zahl der möglichen Quantenzustände. Abgesehen davon, daß der Quantentheorie zufolge gewisse für die Lichtanregung denkbare Übergänge „verboten“ sind, läßt sich ohne weiteres einsehen, daß mit steigender Zahl der Energieniveaus der verschiedenen Anregungszustände diese selbst immer näher aneinanderrücken müssen. Danach wird mit der

¹ FIERZ u. KOEHLIN: *Helv.* **1**, 211 (1918).

² KÖNIG: *B.* **55**, 3297 (1922) — *J. pr.* (2) **109**, 330 (1925); **112**, 1 (1926) — *B.* **67**, 1274 (1934).

³ WEITZ, E.: *Ang. Ch.* **38**, 1110 (1925) — *Z. El. Ch.* **34**, 538 (1928).

⁴ Vgl. hierzu auch KAUFFMANN: *B.* **45**, 78 (1912); **52**, 1422 (1914); **55**, 1967 (1922) — *Ph. Ch.* **100**, 238 (1922).

⁵ BURY: *Am. Soc.* **57**, 2116 (1935).

⁶ ARNDT u. EISTERT: *Ang. Ch.* **49**, 33 (1936) — *B.* **69**, 2393 (1936).

⁷ Vgl. hierzu auch M. PESTEMER: *Ang. Ch.* **50**, 343 (1937).

Anhäufung von π -Elektronen die zur Anregung von einem Zustand in den anderen benötigte Energie immer kleiner. Aus der Beziehung $E = h\nu$ folgt, daß in solchen Systemen die Absorption zu immer kleineren Frequenzen und damit größeren Wellenlängen verschoben werden muß¹.

Dies zeigt sich bei der Betrachtung der vom Äthylen ausgehenden Reihe *vinylen-homologer Kohlenwasserstoffe*. Äthylen selbst absorbiert noch weit im Ultraviolett, die Absorption ist allerdings im Vergleich zum Äthan schon nach längeren Wellen verschoben. Das *Butadien* mit seiner größeren Zahl von mesomeren Grenzanordnungen absorbiert schon bei $\lambda_{\max} = 2170 \text{ \AA}$.²

Die quantentheoretische Berechnung liefert für diesen Fall eine Differenz zwischen der Energie des angeregten und des Grundzustandes $E_1 - E_0 = 3,42 \alpha$ (α ist nach FÖRSTER³ gleich = 44 Cal/Mol, das sind $\frac{2}{3}$ des Energiebetrags einer π -Bindung). Für diesen Übergang berechnet man eine Wellenlänge $\lambda = 1900 \text{ \AA}$ statt der gefundenen $\lambda_{\max} = 2170 \text{ \AA}$. Da es sich hier um eine Absolutberechnung aus *nicht* spektroskopischen Daten handelt, ist die Übereinstimmung zwischen Theorie und Versuch noch als genügend zu betrachten. Mit steigender Zahl der Doppelbindungen (π -Elektronen!) wandert λ_{\max} immer weiter zu längeren Wellen und erreicht beim *1,8-Dimethyloktatetraen* von KUHN und GRUNDMANN⁴ das sichtbare Wellenlängengebiet. Der KW-Stoff, eine *rein aliphatische* Verbindung, ist *gelb*.

Die Bedeutung der aufeinanderfolgenden, ununterbrochenen Konjugation der Doppelbindungen erhellt die Tatsache, daß z. B. im Diallyl $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ trotz des Vorhandenseins von zwei Doppelbindungen die Absorption mehr der des Äthylens als der des Butadiens gleicht⁵. Auch der Kautschuk zeigt oberhalb 2000 Å keine wesentliche Absorption trotz des Vorhandenseins vieler — aber voneinander getrennter — Doppelbindungen im Makromolekül⁶.

Schließt man eine konjugierte CH-Kette zu einem Ring, so werden, wie man leicht sieht, einige der formulierbaren Grenzanordnungen untereinander identisch. Damit wird die Zahl der möglichen Energieniveaus verringert und die Energieunterschiede erhöht. Aus diesem Grunde wird die Absorption von konjugierten Ketten beim Ringschluß nach *kürzeren* Wellenlängen verschoben. *Benzol* absorbiert bei 2550 Å⁷. Unter Zugrundelegung der „kanonischen“ Anordnungen des Benzolmoleküls berechnet sich für die Anregungsenergie des ersten Zustands ein Wert von $2,6 \alpha$, woraus mit $\alpha = 44 \text{ Cal/Mol}$ eine Absorption bei

¹ Auf den Zusammenhang zwischen der Anzahl der möglichen Grenzformeln und der Lage der Absorption hat erstmals EISTERT aufmerksam gemacht. Die Beziehung gilt nicht streng, aber in guter Näherung. Vgl. TH. FÖRSTER: Z. El.Ch., Zit. S. 350.

² SMAKULA, A.: Ang. Ch. **47**, 657 (1934).

³ FÖRSTER: Z. El.Ch., Zit. S. 350.

⁴ SMAKULA, A.: Ang. Ch. **47**, 667 (1934). — KUHN, R.: B. **65**, 1880 (1932).

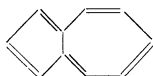
⁵ STARK, J.: Jahrbuch d. Radioaktivität u. Elektronik **10**, 139 (1913).

⁶ SCHEIBE, G., u. R. PUMMERER: B. **60**, 2163 (1927).

⁷ WOLF, K. L., u. W. HEROLD: Ph. Ch. (B) **13**, 201 (1931). — WOLF, K. L., u. O. STRASSER: Ph. Ch. (B) **21**, 389 (1933).

$\lambda = 2470 \text{ \AA}$ folgt. FÖRSTER¹ weist darauf hin, daß auch unter Vernachlässigung der DEWAR-Formeln des Benzols, also unter alleiniger Benutzung der beiden KEKULÉ-Formeln, kein wesentlicher Fehler in der Berechnung der Absorption entsteht ($2,4 \alpha$ statt $2,6 \alpha$). Man kann daraus schließen, daß Grund- und Anregungszustand im wesentlichen als verschiedenartige, quantenmechanische Überlagerungen der beiden KEKULÉ-Formeln unter gleichmäßiger Beteiligung beider erscheinen (vgl. Kap. II, S. 172).

Bei dem *Azulen*, einem kondensierten KW-Stoff, ist wegen der gegenüber Benzol erhöhten Zahl der Mesomeriemöglichkeiten die Absorption ins Gelb gerückt, der KW-Stoff ist blau².



Anders liegt der Fall bei den *kondensierten KW-Stoffen*. Beim Naphtalin z. B. werden wieder einige Grenzanordnungen identisch, die Absorption ist entgegen dem isomeren Azulen, aber wie beim Benzol, ins Ultraviolett gerückt. Angliederung weiterer Phenylkerne bedingt ein rasches Steigen der Anregungsmöglichkeiten, so daß im *Naphtacen* der erste farbige kondensierte KW-Stoff (gelb) vorliegt. Weitere Substitution von H-Atomen des Naphtacens durch mesomeriefähige Systeme, wie z. B. im Rubren (9,10,11,12-Tetraphenylnaphtacen), ruft leuchtend rote Farbe hervor. Fortgesetzte Anellierung von Benzolringen an das Naphtacensystem führt schließlich beim linearen *Pentacen* zur indigoblauen Farbe, beim *Hexacen*³ zu einem tiefen Dunkelgrün, und im *Graphit* mit praktisch unendlich vielen denkbaren Grenzanordnungen wird die Anregungsenergie praktisch Null. Licht aller Wellenlängen wird vom Graphit absorbiert, er ist schwarz und besitzt freibewegliche π -Elektronen, d. h. er leitet den elektrischen Strom.

Tabelle 18.

	Anregungsenergien	Wellenlänge des ersten Absorptionsgebiets in Å	
		berechnet ⁴	gefunden
Benzol	2,40 α	2450	2550
Naphtalin	1,97 α	2950	2750
Anthracen	1,60 α	3650	3700
Naphtacen	1,31 α	4500	4600
Pentacen	1,08 α	5450	5800

Die *Polyphenyle*, Diphenyl, Terphenyl usw. absorbieren wieder bei kürzeren Wellen wie die entsprechenden kondensierten KW-Stoffe mit gleicher Anzahl der C-Atome. So absorbiert das *Diphenyl* bei $\sim 2500 \text{ \AA}$ ⁵,

¹ Vgl. TH. FÖRSTER: Z. El.Ch., S. 557: Zit. S. 350.

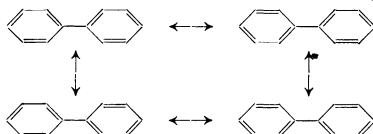
² Spektren von *Azulenen* siehe A. PFAU: Helv. **20**, 469 (1937).

³ CLAR, E.: B. **72**, 1817 (1939).

⁴ Vgl. FÖRSTER: Z. El.Ch. **45**, 557 (1939).

⁵ PESTEMER, M., u. CECELSKY: Mh. Chem. **59**, 113 (1934).

also fast an der gleichen Stelle wie Benzol. Für die Anregung kommen daher im wesentlichen nur die KEKULÉ-Anordnungen in Betracht:



Der Übergang der π -Elektronen von einem Kern zum anderen ist energetisch nicht sehr bevorzugt, so daß sich die Lage des Absorptionsmaximums beim Zusammenfügen der beiden Benzolringe zum Diphenyl nur wenig ändert. Unterschiede finden sich aber hier in der *Intensität* der Absorption. So ist z. B. die Absorption des Benzols bei 2550 Å sehr schwach, $\epsilon_{\max} = 210$. SKLAR¹ schreibt dies dem Umstand zu, daß der betreffende Übergang wegen der hohen Symmetrie des Moleküls als reiner Elektronenübergang verboten ist und nur unter gleichzeitiger Beteiligung gewisser unsymmetrischer Kernschwingungen des Moleküls vor sich gehen kann. Da für das Diphenylmolekül keine derart hohe Symmetrie vorhanden ist, kann ein reiner Elektronenübergang leichter stattfinden und die Absorption steigt im Verhältnis zum Benzol um fast den Faktor 100! $\epsilon_{\max} = 18600^2$.

Alle diese Überlegungen sind aber nur unter der Voraussetzung richtig, daß die mesomeriefähigen Systeme *eben* sind (vgl. Kap. V, S. 314). Verhindert man durch geeignete Substitution die Möglichkeit der Herstellung eines ebenen Moleküls, dann ist trotz Anwesenheit von π -Elektronen die Mesomeriemöglichkeit weitgehend beschränkt. Das läßt sich besonders gut an Diphenylsystemen zeigen. Das *Dimesityl* absorbiert bei 2650 Å mit $\epsilon_{\max} = 560$, das *Mesitylen* bei etwa der gleichen Wellenlänge zu $\epsilon_{\max} = 280 = \frac{1}{2} \cdot 560$.³ Die Absorption beider Verbindungen liegt bei der gleichen Wellenlänge und ist beim *Dimesityl* nur etwa doppelt so intensiv wie die der isolierten Molekülhälfte. Ähnliche Verhältnisse der Absorptionskoeffizienten liegen auch bei den *Hexachlordiphenylen* und dem *4,4'-Dibenzoyl-2,2', 6,6'-Tetrachlordiphenyl* und *3,5-Dichlorbenzophenon* vor.⁴ Durch die sterische Beeinflussung der orthoständigen Gruppen in den Diphenylkernen wird die mittlere C—C-Bindung für π -Elektronen gesperrt, das Molekül wirkt optisch wie die einfache Summe der beiden Molekülhälften.

Die *freien aromatischen Radikale* absorbieren wegen des Vorhandenseins eines π -Elektrons und der großen Zahl der möglichen Grenz-anordnungen im Sichtbaren (es gibt beim *Triptyl* allein 44 Anordnungen unter ausschließlicher Berücksichtigung der Formeln mit maximaler Bindungszahl zwischen benachbarten Atomen, beim *Tribiphenylmethylen* sind sogar 496 kanonische Anordnungen möglich!). Dagegen absorbiert das *Triphenylmethan*, in dem die Phenylkerne voneinander abgeriegelt sind, im Ultraviolett⁵.

¹ SKLAR: J. chem. Physics 5, 669 (1937).

² PICKETT, L. W., S. F. WALTER u. H. FRANCE: Am. Soc. 58, 2296 (1936).

³ Siehe ². ⁴ MÜLLER, E., u. H. NEUHOFF: B. 72, 2063 (1939).

⁵ ORNDORFF, W. R., R. C. GIBBS, S. A. MC.NULTY u. C. W. SHAPIRO: Am. Soc. 49, 1541 (1927).

Zu erwähnen ist noch die geringe optische Wirksamkeit der *Methylgruppen* als Substituenten in aromatischen Systemen. Wegen des Fehlens von π -Elektronen kann keine besondere optische Wirksamkeit erzeugt werden¹.

Der Intensität der $\dot{\nu}$ Banden aller bisher besprochenen KW-Stoffe ist im allgemeinen recht gering. Dies rührt daher, daß für die Anregung der hier betrachteten langwelligsten Banden nur Anordnungen wesentlich sind, die sich nicht durch *Änderung des elektrischen Moments* auszeichnen, das die Wechselwirkung mit dem Strahlungsfeld fördert². Die Beteiligung polarer Grenzordnungen ist in diesen Fällen gering. Sie steigt aber, sobald höhere Anregungszustände des Moleküls an der Absorption beteiligt sind. Daher zeigen nach FÖRSTER³ hier die kürzer-

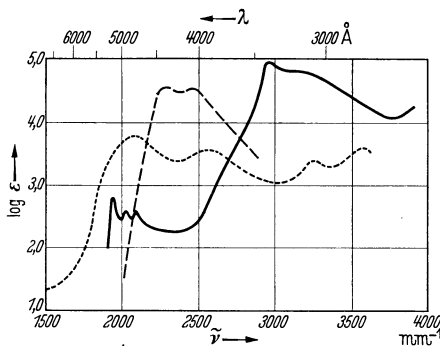


Abb. 36. Absorption von Triphenylmethyl und seinen Ionen.

— Radikal, - - - Kation, - · - Anion.
[Nach ANDERSON, Am. Soc. **57**, 1673 (1935)].

ist in allen drei Fällen annähernd die gleiche, da die gleichen Mesomeriemöglichkeiten vorliegen. Nur tritt an die Stelle des im Radikal vorhandenen π -Elektrons eine positive oder negative Ladung, d. h. eine Oktettlücke oder ein einsames Elektronenpaar. Der „ π -Zustand“ des „zentralen“ C-Atoms ist also im Kation überhaupt nicht und im Anion von zwei Elektronen unter gegenseitiger Spinabsättigung besetzt und somit für die Bindung gegenstandslos. Bei den Ionen ist mit dem Übergang in andere Grenzordnungen eine *Ladungverschiebung*⁶ verbunden — es ist ein Übergangsmoment vorhanden —, dessen Wechselwirkung mit dem Strahlungsfeld die *Intensitätssteigerung*

welligen Absorptionen auch eine wesentlich größere Intensität als die längerwelligen.

Dies kommt besonders deutlich bei dem Vergleich der Höhe der Extinktionskoeffizienten von *Triphenylmethyl*, seinem *Kation* und *Anion* zum Ausdruck⁴ (vgl. Abb. 36).

Die Ionen absorbieren im langwelligen Gebiet wesentlich stärker. Trityl besitzt ein langwelliges Maximum mit $\epsilon = 665^5$, das Tritylkation $\epsilon = 35000!$ und Tritylanion $\epsilon = 5600$. Die *Lage* der langwelligen Absorptionen

¹ Dagegen sind in Farbsalzen vielfach indirekte Einflüsse durch induktive Effekte zu beobachten.

² PAULING, L.: Zit. S. 350. ³ FÖRSTER: Z. El.Ch. **45**, 559 (1939).

⁴ Abbildung entnommen aus TH. FÖRSTER, S. 560: Zit. S. 350. Die Absorptionskurve des Radikals ist nach den Messungen von ZIEGLER und EWALD [A. **473**, 163 (1929)] von TH. FÖRSTER korrigiert worden.

⁵ ANDERSON, L. C.: Am. Soc. **57**, 1673 (1935). — ZIEGLER, K., u. L. EWALD: A. **473**, 163 (1929).

⁶ Die Zahl der als Ladungsträger in Frage kommenden Atome ist größer als die Zahl der Ladungen, so daß im Grund- und Anregungszustand der Sitz der Ladung verschieden ist und damit ein großes Übergangsmoment auftritt.

der Absorption wirkt. Bei den elektrisch neutralen Radikalen tritt dieses Übergangsmoment erst in einer höheren Näherung auf (es sind dies polare Formeln der Mesomerie, die man bei Radikalen meistens vernachlässigt) und daher ist das Übergangsmoment hier wesentlich kleiner als bei den Ionen¹.

Tritt an die Stelle eines doppelt gebundenen C-Atoms ein N-Atom, so ändern sich infolge der auch hier vorhandenen π -Elektronen die Verhältnisse nicht wesentlich.

So absorbiert *Pyridin*² bei 2570 Å, also ziemlich genau an der Stelle der charakteristischen Benzolabsorption. Nur ist die Intensität aus den gleichen Gründen, wie beim Diphenyl erläutert wurde, beträchtlich (von $\epsilon = 210$ auf 2700) größer. Ähnliche Verhältnisse liegen beim *Chinolin*, *Isochinolin* und *Acridin* vor. Daraus folgt, daß auch in quantitativer Hinsicht kein grundsätzlicher Unterschied zwischen den π -Elektronenzuständen des C- und des N-Atoms besteht³.

Führt man hingegen *stickstoffhaltige Substituenten* in aromatische oder ungesättigte Verbindungen ein, so wird die Absorption im Gegensatz zur Einführung von Kohlenstoffsubstituenten wie CH_3 beträchtlich geändert. Abgesehen von einer Verschiebung zu längeren Wellen tritt auch eine Intensitätssteigerung ein. Die Erklärung für dieses Verhalten ist in dem Vorhandensein eines einsamen Elektronenpaares am N-Atom zu sehen, das als π -Elektronenpaar in Wechselwirkung mit dem aromatischen System treten kann.

Wird dagegen dieses π -Elektronenpaar wie etwa im *Aniliniumkation* durch Protonenaufnahme (Salzbildung) festgelegt, so verschwindet die optische Wirksamkeit: die Elektronenanordnung ist im NH_3^+ die gleiche wie in der indifferenten CH_3 -Gruppe⁴. Die Lösung von Anilin und H_2SO_4 absorbiert an derselben Stelle und mit sehr ähnlicher Intensität wie das Benzol selbst: $\lambda_{\text{max}} = 2500$, $\epsilon_{\text{max}} = 170$.⁵

Auch in Verbindungen mit einer C=O-Doppelbindung beteiligen sich die π -Elektronen ähnlich wie die der C=C-Doppelbindung an der Lichtabsorption. Dies geht aus den von HAUSSER, KUHN, SMAKULA⁶ untersuchten Absorptionen von *Polyen-KW-Stoffen*, *-Aldehyden* und *-Säuren* sehr klar hervor.

Die Übereinstimmung der Aldehyde mit den Säuren sowie die mit KW-Stoffen *gleicher* Zahl der konjugierten Doppelbindungen ist deut-

¹ Quantitative Diskussion siehe MULLIKAN: J. chem. Physics **7**, 14, 20 (1939).

² MARCHLEWSKY, L., u. O. WYROBEK: Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres, Cl. Sci. math.-natur., Ser. A **1929**, 93; **1934**, 22.

³ Über eine Deutung der Farbstoffe aus Chinaldin- und Isochinaldinsäure mittels der Mesomerieauffassung siehe KROLLPFEIFFER u. K. SCHNEIDER: A. **530**, 34 (1937). Dort ist auch das interessante (diamagnetische) BESTHORNSCHE Rot erörtert. Eine Erklärung der von W. SCHNEIDER entdeckten tieffarbigem N-Arylpyridin-imine durch die Mesomerie dieser Verbindungen siehe A. **438**, 115 (1924). — SCHNEIDER, W., u. K. WEISS: B. **61**, 2445 (1928). — SCHNEIDER, W., W. DÖBLING u. R. CORDUA: B. **70**, 1645 (1937).

⁴ Über die Lichtabsorption von Tetraalkylammoniumsalzen vgl. S. KORTÜM: B. **71**, 695 (1938).

⁵ SCHEIBE, G.: B. **59**, 2618 (1926).

⁶ HAUSSER, KUHN u. SMAKULA: Ph. Ch. (B) **29**, 371 (1938).

Tabelle 19.

Polymen	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4
Aldehyde	2120	2630	3060	
Säuren	2080 . .	2610 . .	3030 . .	3320
KW-Stoffe		2170 . .	2650 . .	3100

Å = Lage der Absorptionsmaxima

lich. Die C=O-Doppelbindung verhält sich hier demnach in optischer Hinsicht sowohl qualitativ wie quantitativ wie eine C=C-Doppelbindung.

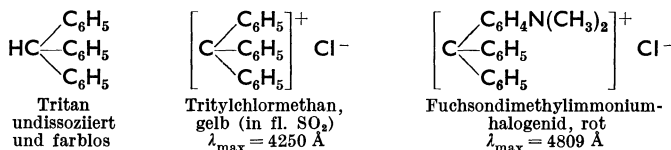
Auch bei der *Hydroxyl-* und *Methoxy-*Gruppe begegnen wir bezüglich der optischen Wirksamkeit auf das gesamte Elektronensystem ähnlichen Verhältnissen wie bei der >C=C< bzw. NH_2 -Gruppe. Beide Gruppen sind infolge der Anwesenheit der π -Elektronen von Einfluß auf die Extinktion und Lage der Absorption, jedoch ist ihre Wirksamkeit geringer als die einer NH_2 -Gruppe. Da im Gegensatz zum N-Atom hier *zwei* π -Elektronenpaare vorhanden sind, müßte die Wechselwirkung mit dem aromatischen System eigentlich stärker sein. Diese Wechselwirkung kann aber nur über ionische Grenzanzordnungen — wie beim N-Atom — erfolgen. Dem steht die höhere Elektronenaffinität des Sauerstoffatoms entgegen, so daß insgesamt die optische Wirksamkeit einer OH- oder OCH_3 -Gruppe geringer ist als die einer NH_2 -Gruppe.

Die gleichen Überlegungen gelten auch für *Halogene* als Substituenten in aromatischen Systemen.

Man kann also schließen, daß alle Atome, die an einer Lichtabsorption $> 2000 \text{ \AA}$ beteiligt sind, π -Elektronen besitzen. Da sich diese π -Elektronen entweder überhaupt nicht oder nur im Verein mit σ -Elektronen an Bindungen beteiligen, sind diese Atome „koordinativ“ ungesättigt. Sie sind im Sinne der DILTHEYSchen *Theorie* „*Chromophore*“.

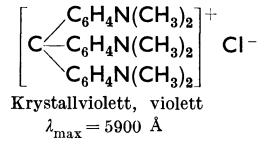
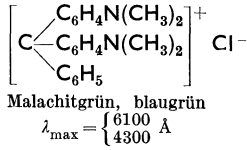
3. Die eigentlichen Farbstoffe.

Wirkliche Farbstoffe, die in ihren langwelligen Banden eine maximale Stärke der Lichtabsorption erreichen, finden wir vor allem bei den *Farbsalzen*, von denen zunächst die *Triphenylmethanfarbstoffe* besprochen seien. Diese überwiegend als Farbstoffkationen auftretenden Verbindungen enthalten als Auxochrome die Gruppen NH_2 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, NHC_6H_5 , OCH_3 . Durch sukzessive Einführung von $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen in die aromatischen Kerne des Tritansystems erhält man folgende Reihe¹:



¹ Die Reihenfolge der Farbänderung bei Substituenteneinführung in das Tritansystem ist folgende:

OCH_3	OH	NH_2	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	NHC_6H_5	
orange	rot	blaurot	violett	blau	(WIZINGER).



Die Absorptionskurven¹ zeigen in Übereinstimmung mit bekannter praktischer Erfahrung, daß mit Einführung des *dritten* Auxochroms

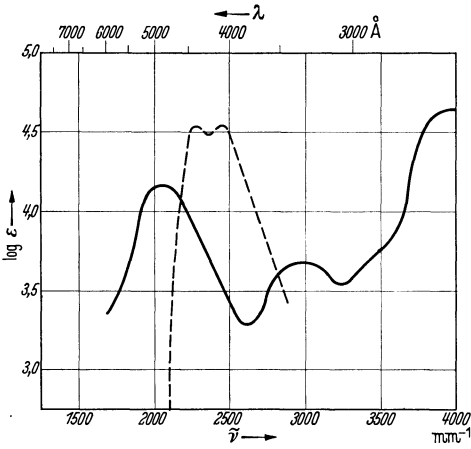


Abb. 37.

--- Triphenylmethylchlorid in SO₂.
 — Fuchson-dimethylammoniumchlorid.

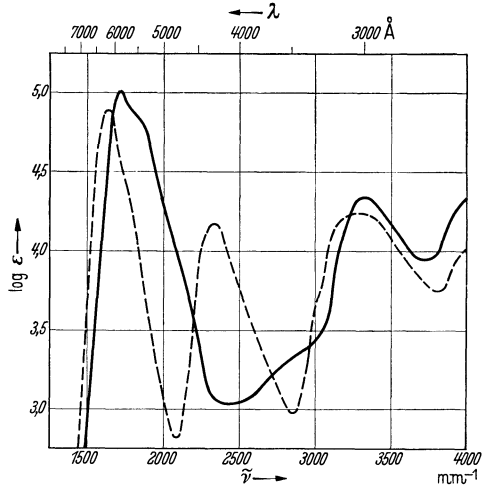


Abb. 38.

--- Malachitgrün,
 — Krystallviolett.

Absorption von Triphenylmethanfarbstoffen (wiedergegeben nach HANTZSCH unter Berücksichtigung der Absolutmessungen von AUSKAPS).

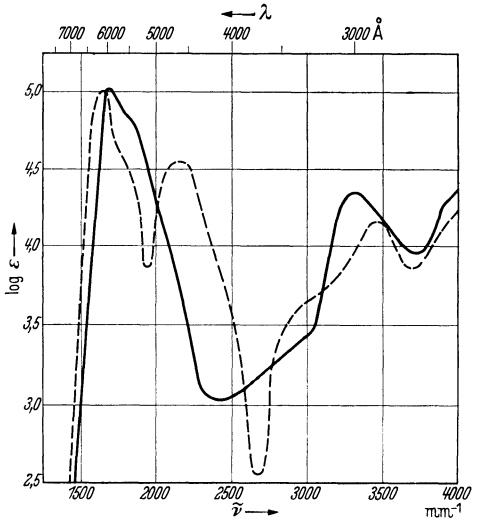
die langwellige Absorption gegenüber dem Malachitgrün sogar etwas nach kurzen Wellen verschoben ($\approx 200 \text{ \AA}$) wird. Weiterhin läßt sich den Absorptionskurven entnehmen, daß erst mit zwei Auxochromen der eigentliche Farbstoffcharakter erreicht ist.

Für die Formulierung dieser Stoffe kommen die gleichen

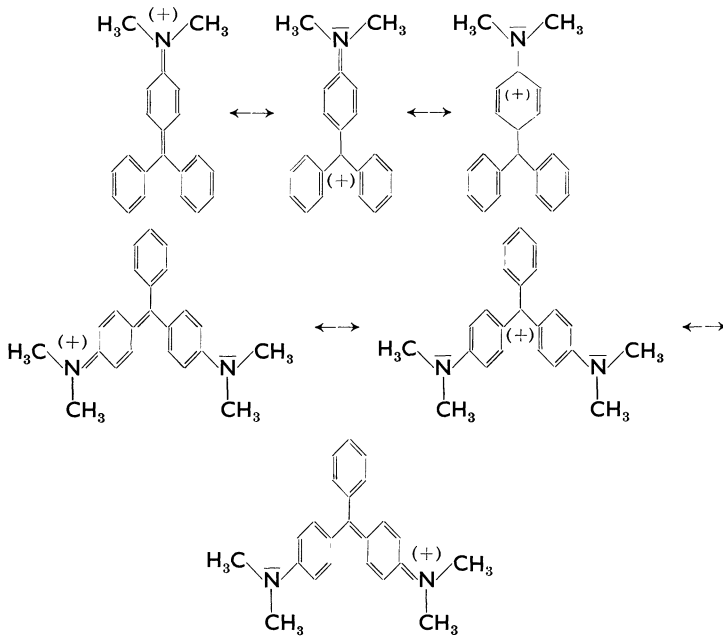
¹ Aus TH. FÖRSTER, S. 566: Zit. S. 360.

Abb. 39. Absorption von Triphenylmethanfarbstoffen (wiedergegeben nach HANTZSCH unter Berücksichtigung der Absolutmessungen von AUSKAPS).

--- Methoxy-malachitgrün,
 — Krystallviolett.



Grenzanordnungen der Mesomerie in Betracht, wie wir sie schon beim unsubstituierten Triphenylmethylkation kennengelernt haben. Weiterhin treten infolge der Anwesenheit von Auxochromen neue mesomere Grenzanordnungen hinzu (+E-Effekt!), so daß neben Carbenium- auch Ammoniumanordnungen zu formulieren sind¹.



Keine dieser Formeln stellt den allein richtigen Ausdruck dar. Erst die Überlagerung aller, oder der *Zwischenzustand* zwischen allen gedachten Grenzanordnungen gibt die wirklichen Verhältnisse annähernd richtig wieder. Damit entfallen die Meinungsverschiedenheiten zwischen der DILTHEYSchen Schule und den Vertretern der chinoiden Formulierung wie HANTZSCH, BURAWOY, LIFSCHITZ u. a.

Die Beteiligung der einzelnen elektromeren Grenzanordnungen an der Gesamtmesomerie ist verschieden groß. Da die Ammoniumanordnungen eine „Bindung“ mehr enthalten als die Carbeniumformeln (das einsame N-Elektronenpaar beteiligt sich an der Bindung!), so sind im Gegensatz zur formalen Bonner Lehre die Ammoniumformeln energetisch bevorzugt und tragen wesentlich zum Grundzustand des Farbstoffs bei. (Über das reaktive Verhalten ist damit nichts gesagt.)

Etwas anders liegt der Fall bei den durch *zwei Auxochrome* substituierten Tritansystemen, da hier eine Verdopplung der möglichen Ammoniumformeln eintritt. Grund- und erster Anregungszustand entsprechen im wesentlichen der Mesomerie zwischen den Ammoniumformeln. Aus quantentheoretischen Überlegungen läßt sich folgern,

¹ Vgl. B. EISTERT: Tautomerie und Mesomerie, S. 184: Zit. S. 324.

daß die Energiedifferenzen zwischen Grund- und Anregungszustand kleiner und damit die Absorption langwelliger wird, je länger die konjugierte Kette zwischen den Ladungsträgern und je geringer deren Tendenz zur Aufnahme der Ladung wird. Die Intensität der Absorption beruht auch hier darauf, daß der Ladung *zwei* Plätze im Kation zur Verfügung stehen, die mesomeren Anordnungen beim Übergang von Grund- zu Anregungszustand also mit einer Ladungsbewegung, d. i. Elektronenpaar-, „Oszillation“¹, verbunden sind.

Beim Krystallviolett beteiligen sich *drei* Auxochrome an der Mesomerie des Gesamtsystems. Infolge der vergrößerten Mesomeriemöglichkeit wird die Stabilität des Ions erhöht, aber die Anzahl der energetisch verschiedenen Anregungsmöglichkeiten nimmt mit zunehmender „Resonanz“ ab. Daher *wächst* die Anregungsenergie zwischen Grund- und Anregungszustand gegenüber dem Ion mit nur zwei Auxochromen, die Absorption rückt zu kürzeren Wellenlängen. So ist der auffällige hypsochrome Effekt der dritten $N(CH_3)_2$ -Gruppe im Krystallviolett erklärt². Andererseits tritt eine erhöhte „Übergangswahrscheinlichkeit“ zwischen den einzelnen Grenzanordnungen mit zunehmender „Resonanz“-Möglichkeit ein, so daß die Intensität der Absorption dementsprechend steigt.

Neben dieser Wirkung der Auxochrome gibt es auch eine rein induktive Beeinflussung der Absorption durch Substituenten ohne π -Elektronenpaare (A + F-Effekt). Sie ist aber ganz erheblich geringer als bei den zur Mesomerie fähigen Atomen (Auxochrom CH_3 , Antiauxochrom SO_2) und tritt nur *neben* der elektromeren Wirkung echter Auxochrome in Erscheinung.

Man kann also sagen: ein Substituent wirkt auf einen Chromophor als Auxochrom, wenn er die Positivität des Chromophors verstärken kann (Kationbildung!). Seine Wirkung ist bei Anwesenheit von π -Elektronen, die er dem Gesamtsystem zur Mesomerie zur Verfügung stellen kann (+E-Effekt) am größten. Umgekehrt wirkt ein Substituent mit –E-Effekt als Antiauxochrom. F. ARNDT und B. EISTERT machten darauf aufmerksam, daß es für die Auswirkung der elektromeren Effekte notwendig ist, daß der Chromophor für ein Auxochrom eine Elektronenlücke, für ein Antiauxochrom dagegen ein einsames Elektronenpaar bereitstellen kann. Daher beeinflussen die bei Farbstoffionen sehr wirksamen Gruppen die Farbe der betreffenden freien Radikale nicht wesentlich. Hier wäre mit diesen mesomeren Anordnungen keine wesentliche Ladungsverschiebung und damit keine Wechselwirkung mit dem Feld der elektromagnetischen Strahlung verbunden.

Werden die Mesomeriemöglichkeiten des Systems gestört, so ändert sich die Farbe bzw. sie verschwindet ganz. So bewirkt Zugabe von Säure beim Krystallviolett eine Änderung des Farbtons von Violett nach Grün. Durch Besetzung des einsamen π -Elektronenpaares des einen N-Atoms durch ein Proton entsteht das Mesomeriesystem des

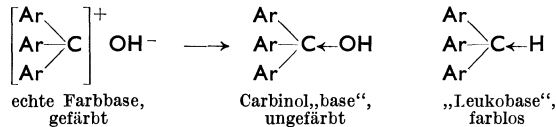
¹ Vgl. ARNDT u. EISTERT: Ang. Ch. **49**, 33 (1936). — EISTERT: B. **69**, 2396 (1936).

² Vgl. B. EISTERT: Buch, S. 183; Zit. S. 324.

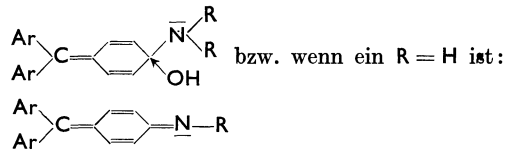
Malachitgrün. Weiterer Säurezusatz führt zur Festlegung auch des π -Elektronenpaares am zweiten N-Atom durch ein Proton. Die Farbe geht von grün nach gelb über, es ist das Mesomerie-system des Fuchsoniums entstanden.

Durch Auffüllung der Elektronenlücke am „zentralen“ C-Atom wird die gesamte Mesomerie völlig abgestoppt¹. So ist z. B. das undissoziierte Carbinol oder das aus den Farbstoffionen durch Reduktion entstehende Methanderivat farblos. Durch die Bindung des OH oder H an den zentralen Kohlenstoff wird fernerhin die tetraedrische Lagerung der Substituenten wieder hergestellt und so jede Möglichkeit zur Ausbildung einer Mesomerie unterbunden. Die echte aus Ionen bestehende „ebene“ Farbbase selbst ist unbeständig und geht leicht in die undissoziierte, tetraedrische Verbindung über. Diese Zusammenhänge von Basizität, Farbe und Konstitution sind besonders von G. SCHWARZENBACH² bearbeitet worden, dessen Anschauungen im wesentlichen mit den hier wiedergegebenen übereinstimmen.

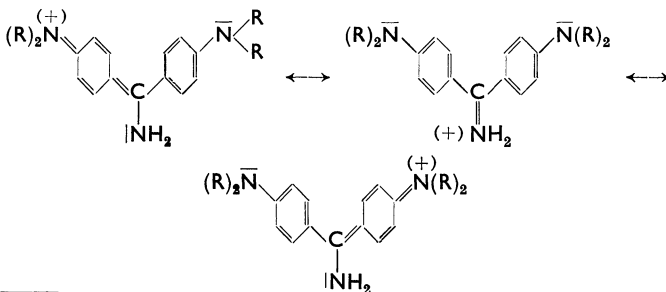
Zur Verdeutlichung dieser Verhältnisse dienen die folgenden Formeln:



Die von HOMOLKA aufgefundenen gelben Farbbasen können daher nicht Carbinolbasen sein, vielmehr kommt ihnen die folgende Konstitution zu:



Eine andere Möglichkeit der Farbaufhellung ist durch Verkürzung der Entfernung zwischen den möglichen Ladungsträgern gegeben. So ist das *Auramin* nur gelb gefärbt.

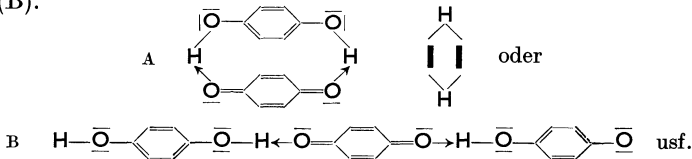


¹ Auch mit Piperidin wird Krystallviolett entfärbt: GHELLER, E.: Ann. Sci. Univ. Jassy, Sect. I **23**, 237 (1937). — Siehe auch W. DILTHER u. R. WIZINGER: B. **59**, 1856 (1926).

² SCHWARZENBACH, G.: Helv. **20**, 490 (1937) — Molekulare Resonanzsysteme: SCHWARZENBACH, G., u. Mitarb.: Helv. **20**, 627, 654, 1253, 1591 (1937); **21**, 1636 (1938).

Formel des WURSTERSchen Rots, deren Radikalnatur schließlich durch den Nachweis von Paramagnetismus¹ sichergestellt werden konnte. Die beiden wichtigsten mesomeren Grenzanordnungen C zeigen, daß die Verbindung sozusagen ein „halbes“ Chinon darstellt. Daher wurde diesem Stofftypus von E. WEITZ² der Name *Halbchinone* gegeben. Weitere Verbindungen dieser Klasse finden sich bei den paramagnetischen „meriradikalischen“ Metallketylen, nur daß in diesen Fällen der organische Rest als Anion auftritt³.

Im physiologischen Geschehen scheinen Verbindungen von der Art des WURSTERSchen Rots für manche Redoxprozesse von besonderer Bedeutung zu sein. Nach den magnetischen Untersuchungen von E. MÜLLER³ sind auch gewisse Zwischenstufen der Reduktion von *Flavinen* (Vitamin B₂)⁴ sowie Bakterienfarbstoffen wie *Pyocyanin* und vielleicht auch *Chlororaphin* paramagnetisch und als „Halbchinone“ oder Meriradikale aufzufassen. Vielfach erfolgt die Stabilisierung hier ebenso wie bei den Metallketylen unter Bildung von Molekülverbindungen mit der oxidierten und reduzierten Stufe (H-Brücken?), so daß „Drittel“- und „Viertel“-Chinone entstehen. Das Einzelelektron wird dabei von mehreren π -Elektronenwolken in gemeinsame Obhut genommen⁵. Auch die Eiweißverbindungen des *Astaxanthins*, des Farbstoffs der Hummerpanzer, haben einen ähnlichen Aufbau, der den Alkaliverbindungen des Benzils ähnelt⁶. Sie sind von besonderem physiologischem Interesse, da Stoffe der Art des Astaxanthins möglicherweise auch mit dem Sehvorgang in Beziehung stehen. Schließlich kann man auch die *Chinhydrone* zur Stoffklasse der Merichinone zählen. Die Komponenten des merichinoiden Systems sind durch H-Brücken miteinander verknüpft (A) oder (B).



Am. Soc. **60**, 202, 214 (1938). — Halbchinonradikale in der Indamin- und Indophenolgruppe: SCHWARZENBACH, G., u. L. MICHAELIS: Am. Soc. **60**, 1667 (1938). — Potentiometrische und magnetische Untersuchungen des Durochinonsystems: MICHAELIS u. Mitarb.: Am. Soc. **60**, 1678 (1938). — Theorie reversibler zweistufiger Oxydation unter Beteiligung von freien Radikalen: MICHAELIS, L., u. M. P. SCHUBERT: Chem. Rev. **22**, 437 (1938).

¹ KATZ, H.: Z. Physik **87**, 238 (1933/34).

² WEITZ, E.: Zit. S. 367.

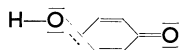
³ MÜLLER, E.: Z. El.Ch. **45**, 380 (1939). Auch durch Reduktion von Chinonen bei bestimmtem p_{H} in alkalischer Lösung entstehen halbchinoide Anionen, ebenso bei der Reduktion von Küpenfarbstoffen, z. B. die intensiv rote Halbküpe des Indigos [KÖNIG, W.: J. pr., (2) **112**, 1 (1926)]. Ob diesen Stoffen eine innermolekulare radikalische Form zukommt, ist noch nicht sicher erwiesen, da eingehende magnetische Messungen fehlen.

⁴ KUHN, R., u. R. STRÖBELE: B. **70**, 753 (1937). — Vgl. MICHAELIS, SCHUBERT u. SMYTHE: J. biol. Chemistry **116**, 587 (1936). — MICHAELIS, L., u. G. SCHWARZENBACH zweifeln das Vorhandensein der Übergangsformen der Flavine in Lösung an [J. biol. Chemistry **123**, 527 (1938)].

⁵ Privatmitteilung von B. EISTERT.

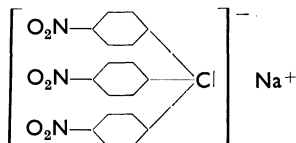
⁶ KUHN, R., u. SÖRENSEN: B. **71**, 1882 (1938).

In Lösung spalten sie sich wieder in ihre beiden Komponenten auf. Denkbar ist auch ein Übergang des merichinoiden Systems in ein monomolekulares radikalisches Gebilde.



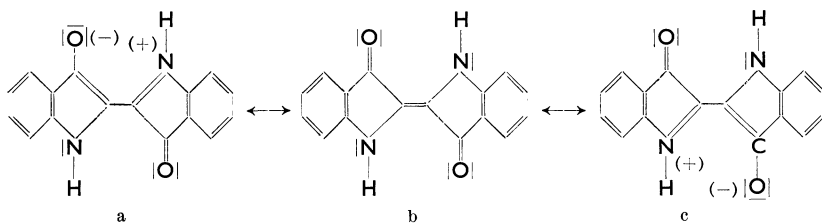
Magnetische Untersuchungen diesbezüglicher Chinhydrone sind noch nicht ausgeführt worden. Chinhydron selbst ist in festem Zustand diamagnetisch¹.

Ferner sei noch erwähnt, daß neben den *basischen* „kation-halochromen“ Triphenylmethanfarbstoffen *saure* „anion-halochrome“ Farbstoffe existieren. So ist z. B. das *p*-Trinitro-triphenylmethylnatrium intensiv violettblau.

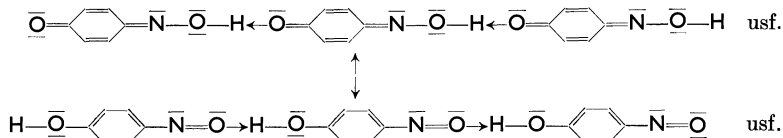


Hier bewirken die Nitrogruppen eine starke Farbvertiefung. Dies folgt aus der nur orangegelben Farbe des unsubstituierten Triphenylmethylanions. Die Antiauxochrome wirken in diesen Anionen durch ihren $-E$ -Effekt in der gleichen Weise wie Auxochrome mittels ihres $+E$ -Effektes in Farbstoffkationen.

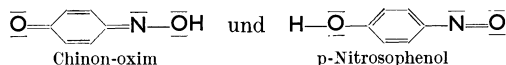
Neben den Farbsalzen, in denen der organische Rest entweder als Kation oder als Anion auftritt, gibt es auch Farbstoffe, die in ihrem Molekül sowohl Kation wie Anion enthalten, also mesomere *Zwitterionen* darstellen. Beispiele hierfür sind die obenerwähnten Stilbenderivate, ferner die Anthrachinonfarbstoffe und der *Indigo*. Im letzteren Falle liegt eine Mesomerie folgender Grenzanordnungen vor²:



¹ Unveröffentlichte Beobachtungen von E. MÜLLER. — H-Brücken dürften auch bei dem *p*-Nitrosophenol bzw. Chinonmonimin eine wesentliche Rolle spielen:

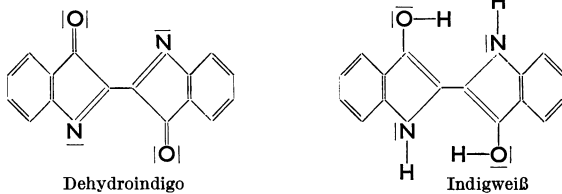


Der wirkliche Zustand des Moleküls liegt zwischen den beiden durch „H-Brücken“ verbundenen Grenzformeln:



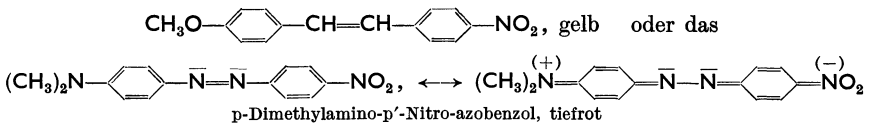
² ARNDT, zitiert nach B. EISTERT: Buch, S. 188: Zit. S. 324.

Die Pyrrolkerne in a und c sind abwechselnd benzoid bzw. chinoid (6 bzw. 4 π -Elektronen), d. h. diese Formulierung entspricht dem merichinoiden Farbprinzip. Weiterhin zeigen die ausgeprägten Mesomeriemöglichkeiten des Indigos, daß in diesem besonderen Falle die mittlere C=C-Doppelbindung nicht mehr ausreichend stabil sein kann, um die Existenz cis-trans-isomerer Formen des Indigos zu gewährleisten¹. Vollständig chinoide Pyrrolringe enthält der *Dehydroindigo* (gelb gefärbt), nur aromatische Ringe das *Indigweiß*.



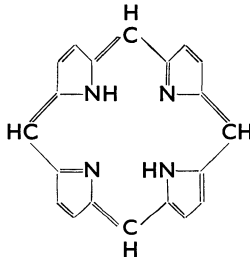
Außer diesen Indigoformeln muß man noch die Möglichkeit in Betracht ziehen, daß sich zwischen dem Ketosauerstoff und dem Stickstoffatom eine H-Brücke ausbilden kann. Dies dürfte aber aus räumlichen Gründen *nicht inner-*, sondern nur *zwischenmolekular* möglich sein. So ließe sich die auffallende Schwerlöslichkeit des Indigos erklären².

Innermolekular-ionoide Farbstoffe entstehen auch durch endständige Einführung eines Auxochroms und eines Antiauxochroms in eine geradzahlige Polymethinkette. Man erhält dann die von DILTHEY und WIZINGER in ihrer besonderen Natur erkannten Farbstoffe, wie das früher erwähnte *p-Methoxy-p'-Nitrostilben*:



Die entgegengesetzt wirkenden elektromeren Effekte des Auxochroms und Antiauxochroms stellen eine Reihe zwitterionischer mesomerer Grenzanordnungen her, deren Farbe wie in den voraufgehenden Fällen erklärbar ist.

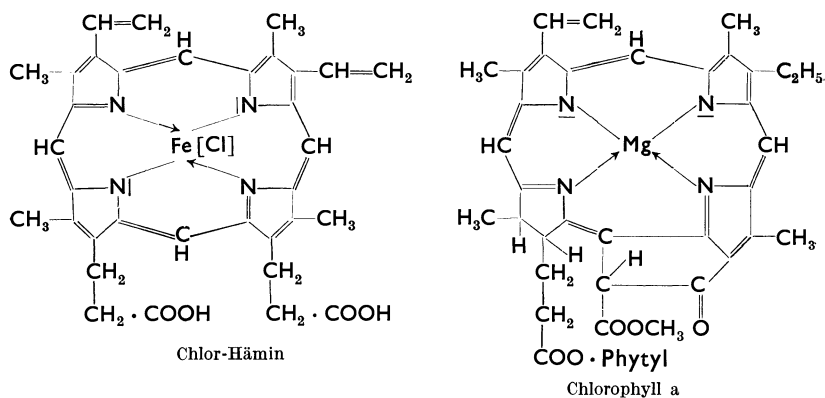
Einer besonderen Klasse von Farbstoffen sei abschließend gedacht. Es sind dies die wichtigen Naturfarbstoffe, der *Blut-* und der *Blattfarbstoff*. Beiden Verbindungen liegt das folgende Bindungssystem, das Porphin, zugrunde.



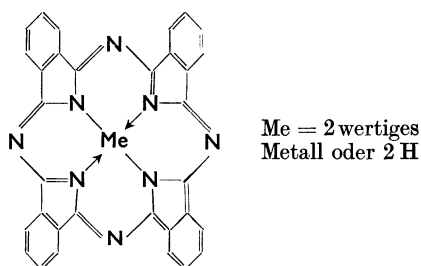
¹ VAN ALPHEN: B. **72**, 525 (1939).

² Privatmitteilung von B. EISTERT.

Im Blutfarbstoff, dem Häm, ist Eisen in komplexer Form enthalten, während im Chlorophyll sich Magnesium findet.



Neuerdings haben Farbstoffe dieses Typus auch erhebliche technische Bedeutung erlangt. In den von LINSTED¹ untersuchten *Phthalocyaninen* liegt eine den natürlichen Farbstoffen verwandte Stoffklasse vor, in der die im Porphin vorhandenen Methinbrücken $-\text{CH}=\text{C}-$ durch $-\text{N}=\text{C}-$ Brücken ersetzt sowie vier Benzolringe an die Pyrrolkerne kondensiert sind.



In der Formel sind die vier Ecken mit Iso-Indolkernen besetzt, die untereinander durch Stickstoffatome verbunden werden. Der mittlere Teil stellt einen 16-gliedrigen Ring dar. Innerhalb dieses Ringes sind zwei Imino-H-Atome vorhanden, die durch Metalle ersetzbar sind. Aus dem Ergebnis der Röntgenanalyse folgt, daß das ganze Molekül eben ist. Die folgende Abbildung 40 stellt die Elektronendichte im Phthalocyanin als Höhenlinienfigur dar, wie man sie durch Auswertung der Intensitäten mittels der Fourier-Methode erhält.

Die vier äußeren Benzolringe, die Iso-indolringe und die N-Brücken sind sehr gut zu erkennen². Die Bestimmung interatomarer Abstände ergab für die Länge der C—N-Bindungen a des großen Ringes einen

¹ Vgl. den Vortrag von LINSTED: B. **72**, Teil A, 93 (1939). Dort das einschlägige Schrifttum.

² ROBERTSON, J. M.: Soc. **1935**, 615; **1936**, 1195. — Nickelphthalocyanine siehe J. M. ROBERTSON: Proc. Roy. Soc. [London] **146**, 473 (1934).

Wert $1,34 \pm 0,03 \text{ \AA}$, für die C—C-Bindungen b zwischen dem großen Ring und den Benzolkernen $1,49 \pm 0,03 \text{ \AA}$ und schließlich für den Ab-

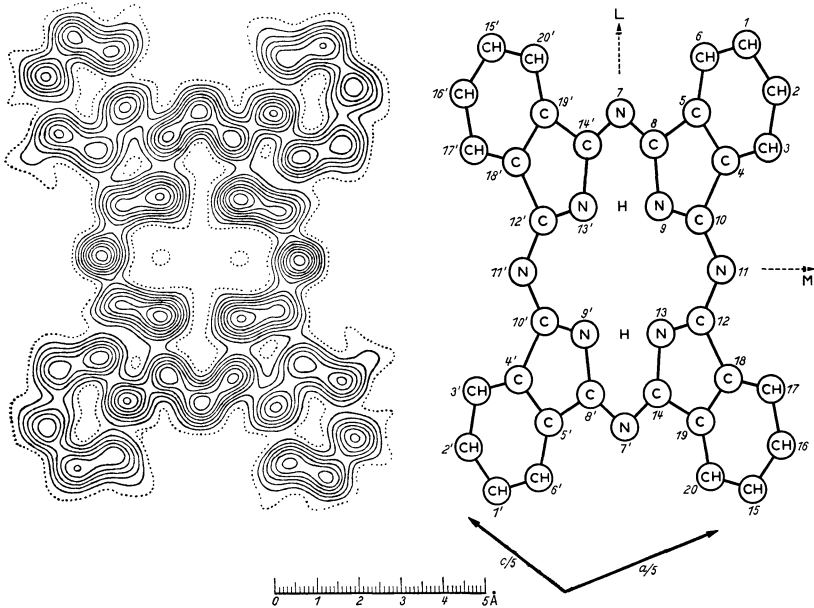
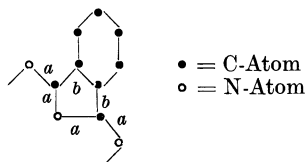


Abb. 40. Das Phthalocyanin-Molekül in Richtung der b -Achse projiziert. Die Molekülebene ist gegen die Projektionsebene geneigt, und zwar bildet die M -Richtung einen Winkel von 46° mit der b -Achse und die L -Richtung einen von $2,3^\circ$. Jede Umrißlinie bedeutet einen Dichtezuwachs von 1 Elektron auf 1 \AA^2 ; die punktierte Linie entspricht der Dichte 1 Elektron auf 1 \AA^2 .
Nach LINSTEAD, B. 72 (A), 93 [1939].

stand innerhalb der Benzolkerne den Wert $1,39 \text{ \AA}$. Die b -Bindungen gleichen sehr den Abständen zwischen zwei Benzolkernen im Diphenylsystem.



Besonders wichtig für das Problem des Zusammenhangs von Konstitution und Farbe ist die Tatsache, daß alle a -Bindungen gleich lang sind. Es ist demnach hier kein Unterschied zwischen einfacher und doppelter Bindung vorhanden, wie er in der üblichen Formulierung erscheint. Der große Ring der Phthalocyanine (einige hundert Ängströmeinheiten groß) und seiner Metallderivate gleicht daher einem aromatischen System; die Moleküle zeichnen sich infolge der Anwesenheit vieler π -Elektronen in konjugierter Folge durch einen besonders hohen Gewinn an Mesomerie-(Resonanz-)energie aus. Die üblichen Formeln stellen daher nur elektromere Grenzordnungen dar. Damit stimmt überein, daß sowohl das zentrale Metallatom wie auch die inneren

H-Atome in den metallfreien Verbindungen gleichmäßig, symmetrisch an die N-Atome gebunden sind. Die Anwesenheit zahlreicher π -Elektronen in diesem Bindungssystem mit hoher Mesomerieenergie führt zum Auftreten intensiver Farbe. Infolge ihrer Färbekraft, der Brillanz ihrer Schattierungen und einer einzigartigen Echtheit gegen Licht, Wärme, Alkalien und Säuren sowie Unlöslichkeit in den meisten Lösungsmitteln sind die Phtalocyanine technisch hervorragende Farbstoffe¹.

Die Farben des Blut- und des Blattfarbstoffes lassen sich ganz entsprechend den Phtalocyaninen auf die gleichen Ursachen zurückführen².

Weitere Beispiele über den Zusammenhang von Farbe und Mesomerie finden sich in den Arbeiten von BURY und von B. EISTERT zusammengestellt.

Von B. EISTERT³ sind die Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe organischer Stoffe folgendermaßen zusammengefaßt worden:

Farbe tritt bei organischen Verbindungen ganz allgemein dann auf, wenn die π -Elektronenwolke eines Systems irgendwie „gestört“ ist. Diese Störung kann eintreten:

1. Bei *ungerader* Gesamtzahl der π -Elektronen wie in den freien Radikalen. Substituenteneinflüsse machen sich hier wenig bemerkbar.

2. Bei *gerader* Gesamtzahl von π -Elektronen durch Einwirkung von Substituenten, gelegentlich auch durch äußere Einflüsse, auf die Polarität und Polarisierbarkeit des Moleküls.

Die Substituentenwirkung ist stark:

a) Bei *ungerader* Anzahl konjugierter Atome für gleichartige Substituenten, die entweder als Auxochrom oder Antiauxochrom wirken. Diese Verbindungen sind Farbsalze, und zwar entweder Farbkationen (Auxochrome) oder Farbanionen (Anti-Auxochrome).

b) Bei *gerader* Anzahl konjugierter Atome, wenn die Substituenten als Auxochrom und Anti-Auxochrom gegeneinander geschaltet sind (Zwitterionenfarbstoffe, innermolekular-ionoide Farbstoffe).

Die elektromere Wirksamkeit wächst hinsichtlich der Lage der Absorption mit dem gegenseitigen Abstand der Substituenten. Mesomeriekurzschluß, der durch Ringbildung oder auch Verzweigung des konjugierten Systems möglich ist, verschiebt die Absorption nach kürzeren Wellen. Wird das konjugierte System unterbrochen, dann tritt nur noch die geringe gegenseitige induktive Wirkung der nunmehr getrennten Farbsysteme in Erscheinung.

Äußere Einflüsse, z. B. der Lösungsmittelmoleküle, können sich in einer Vergrößerung oder Verringerung der Störung der π -Elektronenwolke des Systems auswirken. Hier sind die Verhältnisse zur Zeit theoretisch noch nicht sicher zu deuten.

¹ Katalytische Eigenschaften der Phtalocyanine: COOK, A. H.: Soc. **1938**, 1761.

² Mesomerieformeln des Porphyrins siehe F. HAUROWITZ: B. **71**, 1404 (1938).

³ EISTERT, B.: Buch, S. 193; Zit. S. 324.

Die qualitative Behandlung des Zusammenhangs von Konstitution und Farbe organischer Stoffe darf durch die Mesomerielehre sowie die Näherungsverfahren der neueren Quantentheorie als weitgehend gelöst betrachtet werden. Dagegen ist die exakte quantenmechanische Behandlung des Problems der Farbe organischer Stoffe heute erst für wenige, einfache Fälle durchgeführt. Bei den kompliziert gebauten eigentlichen Farbstoffmolekülen stehen einer solchen Behandlung zur Zeit noch rechnerische Schwierigkeiten entgegen. Gelingt ihre Überwindung, dann dürfte das interessante und vielseitig bearbeitete Problem von Konstitution und Farbe auch seine erste quantitative Lösung gefunden haben.

Namenverzeichnis.

- Acree, S. F. 283.
 Adams, C. E. 222, 230.
 Adams, F. H. 68.
 Adams, R. 50, 51, 52, 53,
 56, 57, 61, 72, 186.
 Adamson, D. V. 228.
 Adickes, F. 256.
 Agliardi, N. 298, 299.
 Akkermann, A. M. 46.
 Albrecht 54, 55, 145.
 Alder, K. 29, 160, 161,
 163, 165, 235.
 Allard, S. 297.
 Allen, A. O. 274.
 Allen, F. L. 266, 268.
 Alphen, J. van 239, 370.
 Altana, van 254.
 Amende 223, 310.
 Anantakrishnan, S. V.
 110.
 Anderson, L. C. 360.
 Angeli, A. 180, 208, 210,
 222, 238, 239, 250, 252.
 Angelico 180.
 Anschütz, L. 258, 286.
 Anschütz, R. 117, 185.
 Arago 31.
 Arcus, C. L. 340.
 Armstrong 355.
 Arnall 197.
 Arndt, F. 8, 66, 68, 69, 71,
 77, 88, 89, 90, 91, 92,
 94, 97, 102, 136, 140,
 141, 142, 143, 144, 150,
 153, 193, 214, 223, 224,
 225, 226, 228, 234, 237,
 302, 309, 310, 311, 312,
 314, 315, 317, 318, 321,
 327, 329, 339, 353, 356,
 365, 369.
 Arnold, R. T. 192.
 Arntzen, C. E. 194.
 Arsdell, P. M. van 194.
 Aurnhammer, R. 21, 22.
 Auskaps 363.
 Auwers, K. v. 104, 189,
 190, 210, 214, 266, 337.
 Awe, W. 114.
 Bachmann, W. E. 187,
 283, 293, 297.
 Backendorf, K. H. 163.
 Backer, H. J. 40.
 Badger, R. M. 79, 147.
 Bähr, F. 214.
 Baeyer, A. v. 15, 17, 18,
 40, 170, 305, 355.
 Bamberger, E. 177, 181,
 182, 189, 201, 233, 238,
 239, 240, 241, 246, 336.
 Bancroft, W. D. 63.
 Barrow, R. F. 274.
 Bauer 147.
 Baumann, W. 74.
 Baumgarten, P. 6.
 Bawn, C. E. H. 274.
 Beach, J. Y. 62, 199.
 Becker 185, 186.
 Beckmann 283, 346.
 Beiszwenger 58.
 Bedekar 89.
 Bekir, N. 90.
 Bel, Le 9, 32, 33, 83.
 Bell 55.
 Bennett 346.
 Bent, H. E. 262, 288, 296.
 Bergmann, E. 69, 70, 130,
 184, 214, 217.
 Berlin, T. 184.
 Berthelot 218.
 Bestian 181.
 Biltz, H. 143, 228.
 Biot 32.
 Birkofer, L. 48.
 Birtles 207.
 Blankenburg 240, 243.
 Bloch, F. 98.
 Blom 212.
 Blomstrand, H. 237.
 Bock 57.
 Bocker, S. F. 367.
 Bockemüller, W. 113.
 Bodenstein, M. 65.
 Boersch, H. 223.
 Boeseken 19, 117.
 Böttger 30.
 Bohnenkamp, A. 230.
 Bohr, N. 4, 5.
 Bonhoeffer, K. F. 47, 151,
 319, 323, 339.
 Bonino 213.
 Bonner 147.
 Borsche 214.
 Bowden, S. Th. 265, 272.
 Boye, K. 265.
 Bradley, W. 237.
 Bragg, W. L. 143.
 Brand, K. 122.
 Brass, K. 194.
 Braun, E. 61.
 Braun, J. v. 25, 114, 233.
 Breslow, D. S. 331, 332,
 333.
 Bredt 29, 158.
 Breitenbach, J. W. 116.
 Brejneva, N. 336.
 Breuer 343.
 Brewster, R. Q. 246.
 Briegleb, G. 10, 231.
 Bright, R. D. 340.
 Brill 80.
 Brockmann 70.
 Brockway, L. O. 9, 52, 62,
 63, 75, 102, 147, 175,
 199.
 Brönstedt, J. N. 82.
 Broglie, de 4.
 Brown, J. H. 256.
 Browning 56.
 Bruce 17.
 Brydowna, W. 228.
 Büll, R. 104.
 Bugge, G. 256.
 Bunge, W. 268, 277, 278,
 297.
 Burawoy, A. 214, 274,
 364.
 Burger, A. 226.
 Burnham, H. D. 135.
 Burton 129, 338.
 Bury, C. R. 93, 356,
 373.
 Buswell, A. M. 147.
 Butenandt, A. 72, 187.
 Bythel 110.

- Cain, J. C. 248.
 Caires, T. L. 56.
 Cambi, L. 248, 268.
 Campbell 192.
 Cannizzaro 339.
 Cantuniari, J. P. 254.
 Carothers, W. H. 116.
 Cartwright, C. H. 79.
 Cavello 180.
 Cecelsky 358.
 Chang 57.
 Chapman 346, 348.
 Chatterjee, N. N. 30.
 Cholnoky, L. v. 132.
 Christie 49, 50, 51, 52.
 Claisen 129, 305, 308, 325,
 331, 337.
 Clar, E. 185, 186, 194, 297,
 358.
 Clauss 171.
 Clemo, G. R. 28.
 Clow, A. 144.
 Coenen, M. L. 110.
 Colacicchi 180.
 Colemann, S. H. 222, 230.
 Collie 77, 89.
 Conant, J. B. 130, 271.
 Conn, J. B. 191.
 Connerade, E. 302.
 Cook, A. H. 211, 250, 373.
 Coop, E. 24.
 Cope, A. C. 333.
 Cordua, R. 361.
 Corell 185, 186.
 Corey 145.
 Corran, B. C. 215.
 Coulson, C. A. 175.
 Courtot, Ch. 153.
 Criegee, R. 72 114, 286.
 Cromwell, N. H. 151.
 Curie, P. 267.
 Curtius, Th. 222, 339.

 Dadieu, A. 255.
 Dammerau, J. 107, 132.
 Dane, E. 160.
 Danneel, R. 342.
 Daniloff, S. 343.
 Danziger 238.
 Darapsky, A. 234.
 Datta 149.
 Davies 147.
 Day 149.
 De Boer, J. H. 77.
 Deanesly 112.
 Debye, P. 103, 215.
 Degering, E. F. 66, 151.
 Deitz, V. 147.
 Dennison 80.
 Desai, R. D. 29.

 Dewar 171
 Dick, R. H. 331.
 Diebold, A. 116.
 Dieckmann, W. 20, 328.
 Diederichsen, J. 338.
 Diehl 147.
 Diels, O. 29, 160, 162, 212.
 Dilthey, W. 8, 93, 160,
 240, 243, 245, 284, 327,
 354, 364, 366, 370.
 Dimroth, O. 234, 235, 307.
 Dimroth, K. 352.
 Disselhoff, H. 230.
 Ditz, E. 72.
 Dobbie, J. J. 248.
 Döbling, W. 361.
 Doescher 283.
 Dow 206.
 Drake, L. R. 192.
 Dröge, H. 322.
 Dornte, R. W. 103.
 Drude 351.
 Dubinin, B. M. 327.
 Dufraisse, Ch. 120, 168,
 185, 297.
 Dumas 140.

 Earl, C. J. 236.
 Ebel, F. 346.
 Ebert, L. 104, 144.
 Eckhardt, M. 214.
 Egan 10.
 Eggert 121.
 Egloff, G. 194.
 Ehrhardt, F. 103.
 Eibner, A. 246.
 Eisenlohr, A. 101.
 Eistert, B. 2, 6, 63, 68, 69,
 71, 88, 93, 97, 102, 136,
 141, 142, 143, 144, 150,
 151, 193, 204, 208, 214,
 224, 225, 226, 228, 234,
 237, 239, 262, 279, 291,
 296, 302, 310, 312, 314,
 327, 329, 339, 341, 356,
 368, 370.
 Eistert, B., Buch zitiert
 S.: 24, 66, 70, 85, 91,
 108, 146, 167, 198, 203,
 223, 258, 275, 277, 286,
 305, 324, 325, 338, 350,
 353, 364, 369, 373.
 Elkins, M. 213.
 Elliot 57.
 Eltzbacher 185.
 Emerson, W. S. 293.
 Emster, K. van 29.
 Ender 226.
 Engler, A. 241.
 Enklar, C. J. 351.

 Erlenmeyer, H. 61, 72,
 181, 189, 343.
 Errera 146.
 Erxleben, J. 46.
 Eucken, A. 10, 15, 32, 162.
 Ewald, L. 261, 360.
 Eyring, H. 74.

 Fairbrother 194.
 Fallwell 183.
 Fallwell jr., F. 322.
 Farmer, E. H. 129, 130.
 Farkas, A. L. 111.
 Faworski 286.
 Fester, G. 235.
 Le Fèvre, C. G. 188, 192,
 288.
 Le Fèvre, R. J. W. 188,
 249, 288.
 Fierz 356.
 Fieser, L. F. 181, 185, 187,
 189, 192, 244.
 Fischer, E. 33, 37, 44, 61,
 71, 245.
 Fischer, F. S. 138, 253.
 Fischer, O. 336.
 Fittig 305, 322, 331, 332,
 342.
 Flürschheim 197.
 Förster, Th. 350, 353, 357,
 358, 360, 363.
 Fox, J. J. 260.
 France, H. 359.
 Franke, W. 214, 278, 303.
 Frankenburger, W. 253.
 Frankland 306.
 Fredenhagen, H. 47, 151,
 339.
 Frehden, O. 211.
 Fresnel 59.
 Freundlich 19.
 Freudenberg, K. 13, 32,
 37, 38, 42, 44, 71, 74,
 102, 145, 236.
 Friedel 77.
 Friedländer 189.
 Friedrich 26.
 Fries, K. 181, 185, 189,
 337.
 Friese, H. 331.
 Frobel 315.
 Fromherz, H. 144.
 Frost, W. 115.
 Fuchs, O. 38, 74.
 Furter, M. 27, 28.

 Gadamer, J. 171.
 Galavics, F. 268.
 Galley 130.
 Gambarjan, S. 336.

- Gawlick, H. 330, 331, 332.
 Gattermann 251.
 Gaubert, P. 112.
 Geuther, A. 306.
 Gheller, E. 366.
 Giacomello 21, 22.
 Gibbs, R. C. 359.
 Gibson 274.
 Gilman, H. 230, 292.
 Ginsberg, E. 265.
 Giral, F. 91, 144.
 Glasebrook, A. L. 224, 274.
 Göbel, H. L. 215, 216.
 Goldberg, M. W. 27, 28.
 Goldschmidt, St. 261, 275, 276, 277, 281, 282.
 Goldsworthy, J. 40.
 Gomberg, M. 68, 259, 263, 269, 273.
 Gordon, W. E. 68.
 Gordy, W. 147.
 Gottlieb-Billroth 277.
 Gottlieb 120.
 Gould, R. G. jr. 296.
 Graebe, C. 352.
 Grieneisen, H. 352.
 Grieve, W. S. M. 247.
 Griffiths 197.
 Grimm, H. G. 80.
 Grundmann, Ch. 224, 357.
- Haas**, A. 1, 4.
 Hackspill 254.
 Hamann, K. 116.
 Hammick, D. Ll. 196, 202, 255.
 Hamson 207.
 Hantzsck, A. 58, 136, 143, 144, 210, 236, 237, 238, 241, 246, 247, 248, 250, 252, 305, 363, 364.
 Hanhart, W. 118.
 Harries 156, 158, 170.
 Hartel, H. v. 274.
 Hartley 211, 250.
 Hartmann, A. 144.
 Hartogs, J. C. 201.
 Hass, H. B. 66, 153.
 Hatt 183.
 Haurowitz, F. 373.
 Hauser, Ch. R. 328, 329, 331, 332, 333, 339, 340.
 Hausser, J. 91, 144, 361.
 Haworth, W. N. 33.
 Hechelhammer, W. 21.
 Heidelberg 192.
 Heilbron 72.
 Hein, F. 274, 294.
 Heisenberg 352.
- Heitler, W. 4, 5, 97.
 Hellmann 5.
 Hempelmann, L. H. 280.
 Hendricks, S. B. 147, 213, 232.
 Henrich 202, 349.
 Herb 170.
 Herold, W. 357.
 Hershberg, E. B. 187.
 Hertel, E. 350, 353.
 Herzberg, G. 219.
 Herzfeld, K. F. 274.
 Hey, D. H. 247, 273.
 Hieber 254.
 Hilbert, G. E. 147, 213.
 Hillemann, H. 50, 280.
 Hills, N. G. 236.
 Hilmann, H. 222.
 Hinshelwood, C. N. 149, 274.
 Hodge, E. B. 153.
 Höring 54.
 Hofeditz 259, 273.
 van't Hoff, J. H. 9, 32, 33, 38, 39, 58, 101, 102, 117, 162, 215.
 Hofmann, A. W. 339.
 Hofmann, K. A. 55, 256, 280.
 Holderness 50.
 Holl, H. 22.
 Hollemann, A. F. 196, 197, 201.
 Holmes 197.
 Holmberg, B. 71.
 Hopff, H. 254.
 Horn 274.
 Hornhardt, H. 338.
 Hory, E. 104.
 Hougillart, J. 297.
 Houben, J. 336.
 Hückel, E. 7, 66, 95, 96, 98, 99, 124, 128, 172, 173, 174, 198, 260, 261, 262, 265, 292, 296, 300, 338, 350, 353.
 Hückel, W. 15, 17, 18, 19, 20, 26, 40, 63, 65, 66, 69, 70, 73, 81, 85, 118, 119, 130, 157, 177, 179, 181, 182, 258, 292, 295, 305, 323, 342, 344, 345.
 Hudson, B. E. 331.
 Huggins 146.
 Hughes, E. D. 45, 63, 64, 65, 69, 71, 188, 192.
 Hughes, E. W. 231.
 Hulla, G. 194.
 Hund, F. 7, 352.
 Hunter, L. 213.
- Hurd, Ch. D. 192, 327, 338.
 Husemann, E. 116.
 Hutson, J. M. 196.
- Illingworth 202.
 Ingold, Ch. K. 17, 31, 64, 65, 71, 88, 91, 92, 93, 110, 118, 129, 148, 149, 195, 197, 207, 208, 262, 305, 318, 336, 338, 346.
 Ingold, E. H. 93.
 Inhoffen, H. H. 26.
 Isacescu, D. A. 254.
- Janke, W. 111, 283, 284, 286, 290.
 Jablonski 158.
 Jacobson 336.
 Jayne 332.
 Jeanes, A. 186.
 Jenkins, G. J. 196.
 Jensen 143, 312, 314.
 Jörgensen, P. F. 211.
 Johnson, J. R. 177.
 Johnson, K. 153.
 Jones, D. G. 250, 272.
 Jorde, W. 116.
- Kallen**, J. 158.
 Kalnin, P. 331.
 Katz, H. 268, 303, 368.
 Kalvin, M. 350.
 Kauffmann, 356.
 Kauffler, F. 48, 49, 50.
 Kawamura, T. 272.
 Keevil, N. B. 262.
 Keffler, L. J. R. 106.
 Kekulé, A. 65, 170, 171, 208.
 Kelham, R. M. 57.
 Kemp, J. D. 10.
 Ken-Iti-Higasi 95.
 Kenner, J. 49, 50, 51, 52, 228.
 Kenyon, J. 64, 69, 85, 340.
 Kermack, W. O. 184, 198.
 Kharasch, M. S. 121, 255.
 Kidd, H. V. 336.
 Kilt, A. 175.
 Kimbell, G. E. 110, 118.
 King 49, 183.
 Kippe, O. 331.
 Kirmann 322.
 Kistiakowsky, G. B. 10, 54, 168, 191, 312.
 Klemm, W. 266, 267, 295.
 Klever, W. H. 154.
 Kloetzel, M. C. 297.
 Knaggs, J. E. 231.

- Knapp, B. 130.
 Knauf, A. E. 56.
 Knopf, E. 61.
 Knorr, L. 305, 306.
 Knowlton, J. V. 102.
 Koechlin 356.
 Kögl, F. 46.
 König, W. 356, 368.
 Kohler, E. P. 122, 346.
 Kohlhaas, R. 24, 75.
 Kohlrausch, K. W. F. 143,
 178, 183, 190, 231, 232.
 Koll, W. 212.
 Kon, G. A. R. 186, 346.
 Kortüm, G. 361.
 Kossel, W. 1, 2, 140.
 Kränzlein, G. 194.
 Krassusky, K. 343.
 Kraus, Ch. A. 272.
 Krause, E. 294.
 Krause, G. 171.
 Kremann, R. 11, 266.
 Kretzmann, W. 230, 331,
 332.
 Krollpfeiffer, F. 361.
 Kruck, W. 265.
 Kubo, M. 10.
 Kuffner, F. 338.
 Kuhara, M. 349.
 Kuhn, R. 40, 44, 48, 49,
 54, 55, 90, 91, 119, 121,
 122, 130, 132, 144, 213,
 214, 228, 278, 280, 291,
 302, 346, 357, 361, 368.
 Kuhn, W. 41, 46, 59, 60,
 61.
 Kumler, W. D. 135, 144.
 Kummer, U. v. 347.
 Kunz, K. 146.

 Laage 159.
 Laar, C. 305.
 Lacher 10.
 Lachmann 349.
 Ladenburg, A. 171, 172.
 Laidler 149.
 Lande, van de, L. M. F.
 206.
 Langbein, W. 136.
 Lange, J. J. 211.
 Lange, W. 15.
 Langmuir, J. 3, 253.
 Langenbeck, W. 61, 204.
 Langevin, P. 266.
 Langseth, A. 175, 232.
 Lanzendorf, W. 117.
 Lapande, Des 89.
 Lapworth, A. 64, 151, 157,
 198, 208, 309, 318.
 Lassé, R. 26.

 Lassetre 146.
 Latimer, M. 145.
 Laurin 318.
 Lautsch, W. 273.
 Lawrence, C. D. 129.
 Lehmann, F. 158.
 Leish, Mc. 192.
 Lemke, H. 114.
 Lemmel, L. 183.
 Lennard-Jones, J. E. 126,
 132, 175, 192.
 Lesslie, M. S. 53.
 Lettré, H. 26, 35.
 Lewis, G. N. 3, 253, 266,
 268, 350.
 Ley, H. 143.
 Lichy, P. 351.
 Liddel, U. 147, 213.
 Liebermann, C. 353.
 Lifschitz, J. 248, 364.
 Lindemann, H. 255.
 Linden, van der T. 201.
 Lindner, J. 192.
 Linnett, J. W. 102, 199.
 Liempt, J. A. M. van 77.
 Linstead, R. P. 112, 305,
 371, 372.
 Lobry de Bruyn, G. A. 47.
 Loewe, L. 317, 327.
 London, F. 4, 5, 65, 97.
 Lossen, W. 339.
 Lorentz, H. A. 351.
 Lorenz, L. 94.
 Lothrop, W. C. 185, 192.
 Lowry, T. M. 88.
 Lüttringhaus, A. 22, 23,
 24, 25, 76, 322.
 Luis, E. M. 72.
 Lu Valle, J. E. 105.

 Madelung, W. 143, 145.
 Magoffin, J. E. 63.
 Mamoli, L. 138.
 Manzoni, R. 85.
 Marchlewsky, L. 361.
 Mark, H. 11, 260.
 Markownikow III.
 Markus 272.
 Marschalk, Ch. 186.
 Marsden, R. J. P. 135.
 Martin, A. E. 260.
 Martin, G. T. O. 90, 94.
 Martius, K. 224, 310, 311,
 312, 317, 318, 321.
 Marvel, C. S. 209, 264,
 265.
 Mason 213.
 Mathers, D. S. 72.
 Mauss, A. 337.
 Mayo, F. R. 112.

 McCleary, R. F. 66.
 McIlwain, H. 275.
 McKay, H. C. 135.
 McKenzie, A. 72, 343.
 Mecke, R. 74.
 Meer, W. 71.
 Meerwein, H. 29, 63, 77,
 78, 79, 151, 240, 242,
 251, 342, 345.
 Meimberg, F. 246.
 Meisenheimer, J. 52, 58,
 71, 80, 85, 157, 158,
 236, 248, 346, 347.
 Meiser 342.
 Meister, M. 120.
 Melville, H. W. 116.
 Mesée, H. J. 274.
 Metzner, A. 101.
 Meyer, E. v. 220.
 Meyer, H. 120.
 Meyer, K. 187.
 Meyer, K. H. 131, 244,
 245, 277, 306, 307, 312,
 323.
 Michael, A. 112, 117, 195,
 218.
 Michaelis, L. 304, 367, 368.
 Micheel, F. 33.
 Michel, J. 132.
 Miller, S. A. 322.
 Mills, W. H. 51, 57, 122,
 192.
 Milone 181.
 Misch, L. 116.
 Mizushima, San-Ishiro 10.
 Moeller, F. 338.
 Mohr, E. 15, 16, 18, 19, 26,
 30, 63.
 Mooy, de 197.
 Morino, Y. 10.
 Morton, A. A. 183, 293,
 322.
 Moseley I.
 Mosettig, E. 226.
 Moycho, St. 29.
 Mueller, M. B. 264, 265.
 Mulliken, J. 353, 361.
 Mumford, S. A. 209.
 Mumm, O. 149, 338, 353.
 Murty 222.
 Muskat, J. E. 129, 130.
 Müller, Adolf 19.
 Müller, Alex. 13, 72.
 Müller, Eugen 104, 107,
 111, 123, 132, 186, 194,
 208, 209, 210, 222, 230,
 250, 261, 264, 265, 266,
 268, 269, 273, 277, 278,
 280, 283, 286, 289, 290,
 291, 292, 294, 296, 297,

- 298, 300, 301, 302, 303, 322, 328, 330, 331, 332, 333, 359, 368, 369.
- Müller-Rodloff, I. 261, 264, 266, 268, 269, 277, 278, 296, 297, 300, 303.
- Nachtway, P. 90, 92.
- Nasarow 286.
- Nef 253, 343.
- Neitzescu, C. D. 254.
- Neuber, A. 295.
- Neuberg, C. 114.
- Neuhoff, H. 359.
- Nevell, Th. P. 345.
- New, R. S. A. 253, 255.
- Newling 149.
- Nicolai, J. K. 206.
- Nielsen, J. R. 232.
- Nietzki 355.
- Nixon, J. G. 192.
- Norrish 274.
- Northrup 129.
- Nulty, Mc. S. A. 359.
- Offenbacher, M.** 277.
- Ogg jr., R. A. 64, 109, 110, 129.
- Ohle, H. 33.
- Olivier, S. C. J. 196.
- Orndorff, W. R. 359.
- Orth, Ph. 261.
- Orton, K. J. P. 241.
- Ott, E. 117.
- Ott, Ph. 332.
- Paetzold, H.** 228.
- Palmer, K. J. 175, 199, 215, 219.
- Paneth, F. 259, 273.
- Pannwitz, W. 78.
- Partington, J. R. 90, 94.
- Pascal, P. 266.
- Pasture 32, 36, 61.
- Patridge, S. M. 340.
- Patterson, J. A. 65, 153.
- Paul, R. 76.
- Pauling, L. 9, 63, 74, 95, 97, 102, 104, 125, 132, 135, 143, 145, 146, 147, 152, 172, 175, 198, 199, 215, 218, 231, 237, 256, 257, 258, 262, 350, 353, 360.
- Pearson, J. G. 254, 274.
- Pechmann, H. v. 223, 241.
- Peine, G. 158.
- Pence, L. H. 186.
- Penney, W. S. 191.
- Peppel, W. J. 264.
- Perkin, A. G. 328, 331.
- Pestemer, M. 266, 356, 358.
- Petri 295.
- Pfeiffer, P. 44, 82, 110, 148, 193, 213, 354.
- Pfau, A. 358.
- Phillips, H. 72, 85, 340.
- Phillips, J. W. C. 209.
- Piccard, J. 367.
- Picken, L. 116.
- Pickett, L. W. 359.
- Pieroni 214.
- Pietzock, H. 69, 73.
- Piloty, O. 278.
- Pinner, A. 158.
- Pitzer, K. S. 10.
- Planck, M. 4.
- Pockels, U. 322.
- Pötz, H. 189.
- Pohl, W. 241.
- Poje, J. 246.
- Polanyi, M. 71, 149, 274.
- Polgar, A. 132.
- Pollack, M. A. 327, 338.
- Pope, J. 84.
- Popper, E. 220.
- Pook, H. 295, 299.
- Porter, C. W. 135, 144.
- Powell, G. 234.
- Pratt, P. E. 222, 230.
- Preisler, P. W. 280.
- Prelog, V. 28.
- Prévost 129, 322, 338.
- Price, Ch. 120, 194.
- Pringsheim, H. 33.
- Proske, G. 135.
- Purcell, R. H. 274.
- Pusch, J. 90.
- Pummerer, R. 90, 282, 357.
- Ramage, W.** 153.
- Reber, R. K. 367.
- Reddelien, G. 210, 236.
- Reis, A. 35.
- Reissert, A. 210.
- Reitz, O. 143, 319, 341.
- Renfrow jr., W. B. 328, 329, 339, 340.
- Renn, K. 275.
- Reppe, W. 218.
- Reyer, G. 106.
- Rice, F. O. 114, 224, 274.
- Rickert, H. F. 160, 168.
- Rieche, A. 150.
- Roberts, J. 110, 118, 148, 341.
- Robertson, G. J. 72.
- Robertson, J. M. 102, 110, 146, 175, 185, 211, 215, 371.
- Robinson, G. M. 336.
- Robinson, R. 6, 64, 88, 92, 184, 198, 205, 208, 237, 243, 336.
- Roginsky, S. 336.
- Rodebush, W. H. 145, 147.
- Römer, D. 237.
- Rose 311.
- Rosen, R. 72.
- Rosenberg, A. 189.
- Rosenhauer, E. 245, 336, 337.
- Rossini, F. H. 94, 102.
- Roth, W. A. 26, 106, 171, 181, 183.
- Rothstein, E. 149, 321.
- Roy, M. F. 265.
- Ruggli, P. 20.
- Rumpf, P. 280.
- Rutherford, E. 1.
- Ruzicka, L. 19, 21, 22, 27, 28.
- Ryden, H. N. 112.
- Sachse, H.** 15, 16, 18, 19, 26, 63.
- Saigh, G. S. 274.
- Sako 54.
- Salas, de E. 305, 345.
- Salomon, G. 19, 24.
- Sandmeyer 251.
- Saunders, K. H. 236, 250.
- Savelsberg, M. 29.
- Saytzeff III.
- Scott, N. D. 183.
- Searle, N. E. 53.
- Schäfer, K. 10.
- Scheibe, G. 153, 352, 357, 361.
- Scheibler, H. 331, 333.
- Schilinsky, A. 336.
- Schinzell, M. 353.
- Scherp, H. W. 130.
- Schlenk, W. 130, 182, 212, 217, 259, 260, 269, 271, 274, 283, 292, 293, 294, 300.
- Schlossberger, F. 11.
- Schlubach, H. H. 279.
- Schmidlin, J. 260, 271, 272.
- Schmidt, C. 240.
- Schmidt, O. 114, 115, 133, 151, 174, 188.
- Schmidt, K. F. 233.
- Schmitz-Dumont, O. 116.
- Schneider, K. 361.

- Schneider, P. 110.
 Schneider, W. 221, 361.
 Schnurr, A. 337.
 Schön, K. 280.
 Schönberg, A. 271, 294, 297.
 Scholl, R. 187.
 Scholz, H. 68, 69, 71, 143, 315.
 Schomaker, V. 74, 105, 135, 156, 175.
 Schoon, Th. 13.
 Schoutissen, H. A. J. 236.
 Schraube, C. 240.
 Schrödinger, E. 4, 5, 352.
 Schroeter, G. 184.
 Schulkin, N. J. 29, 342.
 Schubert, M. P. 368.
 Schulthess 117.
 Schultze, G. R. 273.
 Schultze, O. W. 305.
 Schulz, E. 92.
 Schulz, G. V. 116, 271.
 Schumacher, H. J. 66, 114.
 Schumann 241.
 Schurink 40.
 Schwab, G.-M. 296, 298, 299.
 Schwab-Agallidis, E. 298.
 Schwarzenbach, G. 91, 308, 366, 368.
 Seebeck 32.
 Seitz, F. 183.
 Seka, R. 178.
 Senter, G. 45.
 Shapiro, C. W. 359.
 Shapiro, U. G. 63.
 Sherman, J. 135.
 Schildneck, P. R. 56.
 Shoppee, Ch. W. 129.
 Sidgwick, N. V. 91, 107, 198, 213, 220, 223, 224, 236, 237, 255, 320.
 Siebert, G. 201.
 Sippel, A. 85.
 Sircar, A. C. 49.
 Sklar, A. L. 353, 359.
 Slater, J. C. 74, 173, 353.
 Slotta, K. H. 214.
 Smakula, A. 357, 361.
 Smith, E. A. 191.
 Smith, F. B. 182.
 Smith, G. F. 198.
 Smith, J. C. 112.
 Smith, L. J. 222.
 Smith, W. R. 54.
 Smyth, Ch. P. 62, 74.
 Smythe, C. V. 368.
 Snyder, H. R. 53.
 Sörensen, N. A. 291, 368.
 Sommerfeld, A. 1, 4.
 Soper, F. G. 198.
 Spaco, G. 220.
 Späth, E. 338.
 Specker, H. 143.
 Springall, H. D. 215, 219.
 Spinks, J. W. T. 219.
 Sprung, J. 192.
 Stanger, H. 72.
 Stanley 51.
 Stark, J. 1, 184, 351, 357.
 Staudinger, H. 114, 115, 116, 131, 152, 154, 155, 159.
 Staubing, W. 351.
 Staveley, L. A. K. 274.
 Stearns 53.
 Stein, G. 160, 163, 235.
 Stephan, H. 284.
 Sternitzke 94.
 Stevens, T. S. 339.
 Stevenson, H. B. 177.
 Stevenson, D. P. 62, 74, 135.
 Stewart 154.
 Stieglitz, J. 349.
 Stitt, F. 10.
 Stobbe, H. 41.
 Stohmann, F. 171.
 Stoermer, R. 41, 159, 331.
 Stoll, O. 153.
 Stoll, M. 19.
 Stoll, W. 72.
 Stoll-Comte, G. 19, 21.
 Stoughton 53.
 Strasser, O. 357.
 Straus, F. 129, 130, 183.
 Streek, H. 185, 186.
 Strecker, A. 237.
 Ströbele, R. 291, 368.
 Stuart 331.
 Stuart, H. A. 1, 7, 10, 12, 28, 39, 59, 62, 74, 75, 79, 102, 103, 105.
 Style 274.
 Sudgen, S. 209, 266, 268, 283.
 Sullivan jr., F. W. 263.
 Sutherland, S. B. B. M. 62.
 Sutton, L. E. 24, 75, 90, 135, 192, 207, 223, 237, 253, 255.
 Syrkin, J. K. 90.
 Szabo, A. L. 149.
 Szegö, L. 248, 268.
 Takebayashi, M. 111.
 Tanatar, S. 117.
 Tarbell, D. S. 61, 72.
 Taylor, H. S. 274.
 Taylor, N. W. 266, 268.
 Teearu, P. 256.
 Teschner, F. 283, 284.
 Thal, A. 292.
 Theilacker, W. 58, 236, 301.
 Thiele, J. 86, 124, 129, 156, 157, 158, 171, 180, 182, 199, 260, 308.
 Thiessen, P. A. 13.
 Thomas, W. 223, 237.
 Thompson jr., A. F. 151.
 Thompson, H. W. 102, 199.
 Thorpe, J. F. 17, 31, 49, 120, 129.
 Tickle 77.
 Tietz, E. 302.
 Tiffeneau, M. 72, 343.
 Timm 149.
 Tinkler, C. K. 248.
 Tochtermann, H. 245.
 Töpel, T. 322.
 Tommila, E. 149.
 Trautz 65.
 Trombe, F. 280.
 Tschelinzew, G. W. 327.
 Tschirner, F. 201.
 Tschitschibabin, A. E. 263, 272.
 Tschugaeff, L. 119, 256.
 Turkevich, J. 192.
 Turner, E. E. 49, 53.
 Tuzson, P. 132.
 Uhlenbeck, E. G. 80.
 Ullmann, F. 49.
 Ultée 151.
 Ungar, A. 286.
 Unger, H. 336.
 Unkel, W. 342.
 Urey, H. C. 136, 139, 148, 320, 341.
 Urushibara, Y. 111.
 Vanderbildt, B. M. 153.
 Vavon, G. 130, 157, 213.
 Ventkataraman, R. 110.
 Venus-Danilova, E. 343.
 van Vleck, H. J. 108, 266.
 Vermeulen 197.
 Vine, H. 249.
 Vorländer, D. 198, 201, 208.
 Volkmann, H. 75.
 Vollmann, H. 185.

- Wachholz 121.
 Wagner, G. 111, 165, 345.
 Wagner, J. 143.
 Wagner-Jauregg, Th. 44,
 54, 72.
 Walden, P. 32, 33, 44, 45,
 46, 47, 55, 258, 264.
 Walker, J. F. 183.
 Walkey, W. A. 197.
 Wali, M. A. 29.
 Wallach, O. 157, 206.
 Wallenfels, K. 122, 132.
 Walling, Ch. 112.
 Wallis, E. G. 68, 72.
 Walls, W. S. 74.
 Walter, S. F. 359.
 Walters, V. D. 323.
 Warburg, E. 121.
 Wartenberg, H. v. 171.
 Waser 192.
 Wassermann, A. 167.
 Wassiliew, W. G. 90.
 Waters, W. A. 247, 273.
 Watson, H. B. 64, 141,
 142, 197, 318.
 Weber, K. 261.
 Weill, P. 72.
 Weiss, K. 361.
 Weiss, M. 72, 170.
 Weitz, E. 87, 279, 281,
 298, 304, 356, 367, 368.
 Wenzke, H. H. 215,
 216.
 Werner, A. 40, 82, 117.
 Weygand, C. 117.
 Wheland, G. W. 133, 173,
 198, 283.
 Wibaut, J. P. 206.
 Wiegrebe, L. 255.
 Wieland, H. 87, 112, 150,
 256, 259, 272, 273, 275,
 276, 277, 278, 281, 295,
 336.
 Wierl, R. 11, 75, 103, 215.
 Wiesemann, W. 194, 280,
 283, 284, 289, 297,
 298.
 Williams, D. 202, 220.
 Willstätter, R. 17, 90, 183,
 192, 355, 367.
 Wilsmore 154.
 Wilson, C. L. 305, 318,
 345.
 Wilson, E. 194.
 Windemuth, E. 160, 168.
 Winkel, A. 135.
 Wislicenus, W. 101, 104,
 162, 305, 306.
 Witt, N. O. 353.
 Wittig, G. 9, 32, 41, 84,
 116, 150, 264, 271, 295,
 299, 322.
 Wizinger, R. 110, 113, 193,
 354, 366, 370.
 Wohl, A. 37, 42.
 Wolf, K. L. 32, 38, 74, 352,
 357.
 Wood, A. D. 72.
 Woodward, J. 102, 211,
 215.
 Wooster, Ch. B. 118, 182,
 261, 286.
 Wren 70.
 Wright, G. F. 117.
 Wulf, O. R. 147, 213.
 Wurtz, A. 322.
 Wyrobek, O. 361.
 Yuan 51.
 Zechmeister, L. 132, 211.
 Zelikow 343.
 Zelinsky, N. D. 29, 342,
 343.
 Ziegler, K. 20, 21, 22, 131,
 259, 261, 264, 265, 270,
 322, 360.
 Zienkowski, F. 29.
 Zimmermann, P. 347.
 Zincke 343.
 Zinin 208.
 Zwilling, J. P. 153.

Sachverzeichnis.

- Abbaureaktionen, Hofmann, Curtius, Lossen 339.
- Abbildungen.*
1. Äthanmodell nach VAN'T HOFF 9.
 2. Anordnung der C-Atome für eine ebene Zickzackkette 11.
 3. n-Butan, Einschränkung der freien Drehbarkeit 11.
 4. n-Octan 11.
 5. Gerade und ungerade Paraffinketten 13.
 6. Cyclohexan, Wannen und Sesselform 16.
 7. Kohlenstoffgerüst der raumisomeren Dekaline 16.
 8. Ausbeute an alicyclischen Verbindungen bei Ringschlußreaktionen aliphatischer Dinitrile nach K. ZIEGLER 20.
 9. Schmelzpunkte der Polymethylenketone 21.
 10. STUARTSche Modelle von Steroiden 28.
 11. STUARTSche Modelle von $C_{12}H_{18}$ 30.
 12. Tetraeder im Diamantgitter 30.
 13. Tetraederanordnung (invers und spiegelbildlich) 31.
 14. Wurtzit und Diamantgitter 31.
 15. Schmelzdiagramme von Racematen 34.
 16. Schematische Darstellung der Aktivierungsenergie von optischen Antipoden 47.
 17. Schematische Darstellung der Raumerfüllung von ortho-Substituenten im Diphenylsystem 52.
 18. Schwingung mit und ohne Kopplung 60.
 19. Absolutkonfiguration des Methyl-äthyl-carbinols 60.
 20. Dimethyläther, Konfiguration 75.
 21. Diäthyläther, Konfiguration 75.
 22. Einschränkung der freien Drehbarkeit im Diäthyläther 75.
 23. Di-n-propyläther, Konfiguration 75.
 - 23a. Ammoniak, Konfiguration 79.
 24. Raumanordnung des Hexamethylentetramin 81.
 25. Molekulare Eigenfunktionen der π -Elektronen im Äthylen 99.
 26. Schematische Darstellung der Wechselwirkungsenergien der π -Elektronen im Äthylen 99.
 27. Modell der Doppelbindung nach VAN'T HOFF 101.
 28. Modell der Allenbildung nach VAN'T HOFF 122.
 29. Molekulare Eigenfunktionen der π -Elektronen im Butadien 125.
 30. Raumlage des Lycopsins und des Neolycopsins 132.
 31. Konfiguration des Glykokolls 145.
 32. Diamant- und Graphitgitter 175.
 33. Modell der Dreifachbindung nach VAN'T HOFF 215.
 34. Atomabstand und Bindungscharakter nach PAULING 259.
 35. Energieschema des Hexaphenyläthanzerfalls nach K. ZIEGLER 261.
 36. Absorptionskurven von Trityl und seinen Ionen 316.
 37. Absorptionskurven von Triphenylchloromethan in flüssigem SO_2 und von Fuchsondimethylammoniumchlorid 363.
 38. Absorptionskurven von Malachitgrün und Krystallviolett 363.
 39. Absorptionskurven von Methoxy-malachitgrün und von Krystallviolett 363.
 40. Elektronendichte im Phtalocyanin-Molekül 372.
- Abspaltungsreaktionen 218.
- Acene, magnetisches Verhalten 297.
—, Mesomerie 186.
- Acetate 19, 136.
- Acetessigester, Tautomerie 306, 307, 308, 315, 316, 320.
- Aceton, Enolisierung 318, 319, 323.
- Acetylene, Additionsreaktionen 216.
—, Konstitution 214.
—, Polymerisation 217.
—, sterischer Verlauf der Additionen 218.
- Acidifizierende Wirkung 67, 140, 224, 230, 232, 313.
- Acidität der Carbonsäuren 140.

- Acidität der Enole 308, 311, 316.
 —, Steigerung durch Komplexbildung 79.
 —, Monohalogenfettsäuren 67.
 —, Ameisensäure 142.
 —, Phenole, Pikrinsäure 317.
- Acyloinkondensation 138.
 Acylwanderung 337.
 A-Effekt 140, 200, 213.
 Äthylene, Additionsreaktionen 107.
 —, Additionsregeln 111.
 —, Bromierungsschema 109.
 —, Grenzformeln 107.
 —, Hydrierung 111.
 —, molekulare Eigenfunktionen der π -Elektronen 99.
 —, Peroxydeffekt 112.
 —, quantenmechanische Berechnung 97.
 —, Reaktionsmechanismus 108, 109.
- Aktivierungsenergie der Racemisierung 54.
 —, Hexaphenyläthanzerfall 261.
 —, optischer Antipoden 47.
- Aldehyde, Hydrierung 152.
 —, Oxydation 150.
- Aldolkondensationen 138, 326, 328, 334.
- Alдохosen, Konfiguration 42, 43.
- Alkalimetallderivate 130, 131, 182, 183, 187, 205, 217, 272, 283, 294.
- Alkalischmelze 204.
- Alkoxosäuren, Methylierung 78, 79.
- Alkylierung 324.
- Alkylradikale 273.
- Allene, Spaltung in optische Antipoden 122.
- Allylumlagerung 127, 128.
- Allylverbindungen, Dien-synthesen 168.
- Ameisensäure, Acidität und Reaktionen 142.
- Aminosäuren, Konfiguration 46.
- Aminoxyde, semipolare Bindung 84.
- Ammoniumradikale, magnetisches Verhalten 279, 280.
- Ammoniak, Konfiguration 79.
- Ammoniumverbindungen 82.
 —, quartäre 83.
 —, Basizität 83.
- Anionischer Substitutionsmechanismus (vgl. Reaktionsmechanismus) 64, 70, 204.
- Anionotropie 339.
- Anisotropie 59.
 —, induzierte 60.
- Anteiligkeit der Elektronen 4.
- Anthracen, Bindungszustand 184.
- Antiauxochrom 355.
- Aromatisches Bindungssystem 169.
- Aroxyle 281, 282.
- Assoziation 145, 146, 147, 272, 320, 370.
- Asymmetriezentrum 34.
 —, Substitutionsreaktionen 68, 69.
- Atomarer Reaktionsmechanismus 65, 108, 109, 110, 114, 130, 131, 196, 205, 217, 247, 258.
- Atomabstände, C—C 11, 215.
 —, C-Halogen 62.
 —, C—O, C—S 73, 75, 76.
 —, H—H, O—H 74.
 —, C=C 102.
 —, C=C—C=C 125, 257.
 —, C=O 135.
 —, C \equiv C 215.
 —, —, in Diphenylen 51.
 —, im Diazomethan 223.
 —, in Polyenen 132.
- Atombau 1.
 —, Bindung 3.
 —, —, doppelte 86.
 —, Radien, Tabellen 257.
- Atropisomere, Beständigkeit 54.
 —, Biradikale 301.
 —, Existenz und Stabilität 53.
 —, Lichtabsorption 359.
- Atropisomerie 48.
 —, Anwendung zur Konfigurationsbestimmung isomerer Oxime 58.
- Atropisomerie, offenkettige Verbindungen 57.
- Austauschversuche, in H₂¹⁸O, Aldehyde 151.
 —, —, Benzilsäureumlagerung 341.
 —, —, Carbonsäuren 139.
 —, —, Carbonylgruppe 136.
 —, Deuteriumverbd. 61, 147.
- Auxochrom 354.
- Azenitanordnung 222, 231, 237, 239.
- Azeniumanordnung 239, 339, 340, 348.
- Azide, Konstitution 231.
 —, Reaktionen 232, 233, 235.
- Azokupplung 240, 244, 245.
- Azoverbindungen, aromatische 212.
 —, —, cis-trans-Isomerie 211.
 —, —, Reaktionen 212.
- Azoxyverbindungen, cis-trans-Isomerie 210.
 —, Struktur 208.
- Bahnmoment, magnetisches 267.
- Basizität 82, 207.
- BECKMANNSCHE Umlagerung 346.
- BEERSCHES Gesetz 261.
- Benzidinu mlagerung 336.
- Benzilsäureumlagerung 341.
- Betaine 90.
- Benzoide Systeme 176.
- Benzol, Bromierung 194.
 —, Hydrierung 171.
 —, kationischer Substitutionsmechanismus 193, 194.
 —, Nitrierungsmechanismus 195.
 —, quantenmechanische Berechnung 172, 173.
 —, Theorie 170.
- Bicyclische Verbindungen 16, 25, 28, 29, 30, 81, 161.
- Bindigkeit, C-Atom 7.
 —, N-Atom 82.
 —, S- und O-Atome 73.
- Bindung, homöpolare 3, 4.
 —, elektrostatische Theorie 1.

- Bindung, Ionen 2.
 —, C-Halogen 62.
 —, C—N 79.
 —, polarisierte 4.
 —, semipolare 84.
 Bindungszustand, γ -Pyrone 88.
 —, 1-Thio- γ -pyrone 90.
 —, des 1-Thio- γ -pyronsulfons 90.
 Biradikale, atropisomere 295, 301.
 —, Existenzbedingungen 300.
 —, quantenmechanische Berechnung 300.
 —, Magnetismus 300.
 Blausäure, Bindungszustand 221.
 —, Elektronenformel 219.
 —, Reaktionen 219.
 Borradikale 295.
 Borverbindungen 8, 19, 78, 79, 294.
 BRÉDTSche Regel 29.
 Bromierung 109, 129, 194, 318.
 Butadien, Additionsreaktionen 127.
 —, Bromierung, Lösungsmiteleinfluß 129.
 —, molekulare Eigenfunktionen der π -Elektronen 125.
 —, quantenmechanische Deutung 124.
 —, Theorie der Bromierung 127.
 Cannizzaro-Reaktion 151.
 Carbeniumanordnung, Carbeniatanordnung vgl. unter kryptoionischer Reaktionsmechanismus.
 Carbide 217.
 Carbonamidgruppe 143.
 Carbonsäurenacidität 140.
 —, Dimerisation 147.
 —, Dissoziationskonstanten 140, 141.
 —, Veresterung 148.
 —, Verseifung 149.
 Carbonylgruppe, Acetalbildung 136.
 —, Additionsreaktionen 135.
 —, Addition stickstoffhaltiger Verbdgn. 137.
 Carbonylgruppe, Addition metallorganischer Verbindungen 138.
 —, Aufrichtungstendenz 92.
 —, Hydratbildung 136.
 —, Hydrierung 138.
 —, Mesomerie 134.
 Carbylamine, Reaktionen Carotin 133. [254.
 Chinhydrone, magnetisches Verhalten 369.
 Chloral, alkalische Spaltung 150.
 Chlorbenzol 201.
 Chlorfettsäuren 67.
 Chlorophyll 371.
 Chromogen 353.
 Chromophor 353, 354.
 Cholestanol 27.
 Cis-trans-Isomere, energetische Verhältnisse 106.
 —, Stabilität 104.
 —, Strukturbestimmung 102, 103, 104.
 Cis-trans-Isomerie, Äthylenverbindungen 101.
 —, annellare 166.
 —, der Azoverbindungen 211.
 —, der Azoxyverbindungen 210. [326.
 CLAISEN-Kondensation —Umlagerung 129, 338.
 CLAUSSEsche Benzolformel 171.
 Coronen, Grenzanordnungen 187.
 COULOMB-Kräfte 2, 3.
 COTTONeffekt 59.
 CRIEGEE-Spaltung 286.
 CURIE-Gesetz 267.
 CURTIUS-Abbau 339.
 Cyclische Äther 23.
 — Ketone 20.
 Cyclobutan, Ringspannung 17.
 Cyclohexan 16, 18.
 Cyclohexandiol 19.
 —, Beweglichkeit 18.
 —, Drehbarkeit 16.
 —, räumlicher Bau 16.
 —, Dicarbonsäure 18.
 —, —, optische Aktivität 40.
 Cyclooktatetraen 192.
 Cyclopentadien 180.
 Cyclopropan, Ringspannung 17.
 —, Valenzwinkelgerüst 17.
 Dekaline, Raumisomerie 16.
 Dehydrierung von Aldehyden 150.
 —, der Ameisensäure 142.
 —, „desintegriertes“ Oktett 67, 136, 142, 341.
 Deuteriumaustausch 147, 151.
 Diacetylene, Mesomerie 216.
 Diamagnetismus 266.
 Diamantgitter 31, 175.
 „Diamantoide“, dreidimensionale Verbindungen 30.
 Diaryl-Stickstoffoxyde, Mesomerie 278.
 Diastereomere 36.
 Diazoacylide, Isomerie 248.
 Diazoketone, Mesomerie und Reaktionen 227.
 Diazomethan, Additionen an C=C-Doppelbindungen 228.
 —, Mesomerie 222.
 —, Methylierungsreaktion 224.
 —, Reaktionen mit Aldehyden und Ketonen 225.
 —, — mit Säurechloriden 226.
 —, Säureeigenschaften 230.
 Diazotate, Absorptionsspektren 249.
 —, elektronentheoretische Deutung 240, 244.
 —, Isomerie 247.
 —, Kupplungsreaktionen 244.
 —, Reduktion und Oxydation 245, 246.
 Diazoverbindungen, aliphatische 222.
 —, — Konstitution 222.
 —, aromatische 235.
 —, — elektronentheoretische Deutung 238.
 —, —, Konstitution 236.
 —, —, Kupplungsreaktionen 243.
 —, —, Oxydation 246.
 —, —, Reaktionen 242.
 —, —, Reduktion 245.
 —, —, Sandmeyer-Reaktion 241.
 Dichroismus 59, 60.

- Diene, Atomabstände 125.
 —, Mesomerie 123.
 —, Polymerisation durch freie Radikale 271.
 —, — durch Säure und Alkalimetalle 131.
 —, Reaktionen 127.
 Diensynthesen, Elektrosynthesen, Elektronenablaufs 167.
 —, Mischpolymerisation 168.
 —, sterischer Verlauf 162.
 α -Diketone 156.
 β -Diketone, Tautomerie 320.
 Diphenyl, Dipolmoment 50.
 —, sterischer Bau 49.
 Dipolmoment 38, 39.
 — des Ammoniaks 79.
 —, Diphenyl 50.
 — und Drehbarkeit 38, 39.
 —, Lösungsmittleinfluß 100.
 — der Methylaminbasen 80.
 — der γ -Pyrone 90.
 — des Wassers 74.
 Dispersionskräfte 10, 167.
 Disproportionierung 151.
 Dissoziationskonstanten 67, 140, 141.
 Dissoziationswärme des Hexaphenyläthans 261.
 Doppelbindungsregel nach O. SCHMIDT 114.
 Doppelbindungen, Bindungszustand 304.
 —, C=C-Abstand 102.
 —, elektronentheoretische Deutung 88.
 —, Kohlenstoff-Kohlenstoff 86.
 —, konjugierte 124.
 —, kumulierte 122.
 —, Modell 101.
 —, Reaktionen 106.
 —, sterischer Verlauf der Addition 116.
 —, —, —, Abspaltung 119, 218.
 —, Stickstoff-Stickstoff 208.
 —, wellenmechanische Deutung 95, 99.
 —, Winkel an C-Atomen 102.
 Drei-Kohlenstoff-Tautomerie 305.
 Drehbarkeit, freie 10, 11.
 —, — Behinderung 39, 48, 52, 75.
 —, — im Indigo 102.
 —, — und Mesomerie 95.
 Effekt, alternierender, A- 140, 200, 313.
 —, Austausch 100.
 —, elektromerer E- 199.
 —, Feld-, F- 140, 313.
 —, induktiver 66.
 —, Induktions- und Dispersions- 167.
 —, LONDONScher Dispersions- 10.
 Eigenfunktionen der π -Elektronen im Äthylen 99.
 Einsames Elektronenpaar 6, 76, 82.
 Elektromere Grenzformeln, Formulierung 93.
 Elektromerisierungsenergie 95.
 Elektronen 96.
 —, Affinität- 63.
 —, Anteiligkeit 4.
 —, Dichte 98.
 —, Formeln 3.
 —, Sextett 70, 84.
 —, Verschieblichkeit der π - 100.
 Elektronenpaare 3, 88.
 —, einsame 6, 76, 82.
 —, bindende 6.
 Elektronentheorie, Schreibweise 96.
 Elektronenzustand, molekularer 98.
 Energie, Sonderanteil der 173.
 Enamin 314.
 Endo-exo-Additionen 163, 164.
 Enole, Enolate, Reaktionen 306, 309, 324.
 Enolisierung, Austauschversuche in $H_2^{18}O$ 319.
 — durch H^+ -Ionen 318.
 —, Elektronentheorie 311.
 —, Substituentenwirkung 315.
 Entropischer Effekt 312.
 Essigester 315.
 Ester, Verseifung, in $H_2^{18}O$ 149.
 ERLLENMEYERSche Naphthalin-formel 181.
 Esterenolate 321, 322, 323.
 —, Tautomerie 306.
 Esterkondensation nach CLAISEN 326.
 Existenzbedingungen atropisomerer Formen 51.
 — optischer Antipoden 41.
 Farbstoffe 362.
 Farbtheorie nach N. O. WITT 353.
 F-Effekt 140, 313.
 Flavine, Konstitution und magnetisches Verhalten 368.
 Fluoreszenz 353.
 FRIEDEL-CRAFTSsche Reaktion 195, 254.
 Freie Radikale, Aktivierungsenergie 261.
 —, Auftreten bei thermischer und photochemischer Zersetzung 273, 274.
 —, Dissoziationswärme 261.
 —, Kinetik der Sauerstoffreaktion 270.
 —, magnetisches Verhalten 266.
 —, Mesomerie und Stabilität 264.
 —, ortho- und para-Wasserstoffumlagerung 299.
 —, Theorie 258.
 —, Ursache der Stabilität 260.
 FRIEESche Verschiebung 337.
 Fünf-Ringe mit aromatischem Charakter 176.
 Gitter, Diamant 31, 175.
 —, Graphit 175.
 —, Wurtzit 31.
 Gleichgewicht 10, 20, 47, 120, 140, 149, 181, 221, 228, 260, 275, 277, 282, 286, 291, 295, 305, 311, 315, 320, 324, 330, 331.
 Glucose, Ableitung der Raumformel der d(+)- 42.
 —, Mutarotation 48.
 Graphitgitter 175.

- Häm** 371.
Halbchinone, magnetisches Verhalten, Konstitution 368.
Halochromie 89.
Halogene, E-Effekt 199, 201.
Halogenerung 109, 129, 194, 318.
Harnstoff, Mesomerie 144.
H-Brücken 145, 213, 369.
 —, Bindungsenergie 147.
 —, Ultrarotabsorptionsspektrum 147.
 —, Vorstufe zur Tautomerie 320.
Heterocyclen, Isomerie und Spannungsverhältnisse 81.
 —, räumlicher Aufbau 81.
Hexamethylentetramin, räumlicher Bau 81.
Hexaphenyläthan 259, 260, 261, 269, 270.
Hochgliedrige Ringe, räumlicher Bau 19.
HOFMANNscher Abbau 339.
HOMOLKasche Base 366.
Hydrazyle 275.
 —, reaktives Verhalten 276.
 —, Substitutionseinflüsse 275.
Hydrierung mit Alkalimetallen (nascierender Wasserstoff) 111, 130, 138, 152, 156, 182, 285, 292.
Hydrierungswärme, Äthylen 94.
 —, Benzol, Furan 171, 191.
Hydroxyl-Ion als Katalysator s. Katalyse.
Indigo, Mesomerie 369.
Indirekte Methylierung 310.
Induktion, Schlüsselatom 66.
Induktive Effekte, A- und F-Effekt 66, 200, 201, 313, 315.
Inkrement Parachor 85, 209.
 —, magnetisches 107, 266.
Innermolekulare Reaktionen 20, 152, 202, 204, 335, 336, 337, 338.
Inosit, optisch aktiver 39.
Intensität der Absorption 350, 352, 360, 362.
Ionen, -Beziehung 2, 89.
 —, Krypto- 66.
Ionisierung 88.
Isomere, Atrop- 50, 301, 359.
 —, geometrische 101.
 —, Rotations- 10.
 —, Stereo- 37, 38.
Isomerie 11.
 —, Diazocyanide und Diazosulfonate 248.
 —, Diazotate 247.
 —, Cis-trans- 49, 101.
 —, —, Fumar-Maleinsäure 101.
Isonitrile, Reaktionen 255.
Intramolekulare asymmetrische Induktion 72.
Kanonische Formeln 173.
Katalyse 216, 218, 241.
 — durch H^+ -Ion 119, 131, 136, 148, 157, 203, 263, 318, 324, 342, 345, 347.
 — durch OH^- -Ion 54, 136, 138, 148, 151, 157, 227, 231, 244, 341.
Katalytische Hydrierung 111, 123, 130, 138, 152, 156, 171, 184, 253, 254.
 — Umlagerung von Stereoisomeren 54, 119.
Kationischer Substitutionschemismus (vgl. Reaktionsmechanismus) 64, 71, 73, 109, 127, 193, 195, 198, 243, 335.
Kationotropie, Umlagerungsreaktionen 336.
KEKULÉsche Benzolformel 170, 172.
Ketene, Reaktionen 154.
 —, Mesomerie 154.
 —, Polymerisation 155.
Kernabstand 5.
 — im Methan 7.
Keto-Enol-Tautomerie 305.
Kettenreaktionen 110, 113, 116, 131, 270, 271, 274.
Kohlenoxyd, Derivate 253.
 —, Elektronenformulierung 253.
 —, reaktives Verhalten 253.
Kohlenstoff-Halogenbindung 62.
 —, Stellung im periodischen System 7.
Kohlenwasserstoffe, cancerogene 187.
 —, kondensierte 186.
 —, —, Bindungszustand 186.
 —, —, magnetisches Verhalten 297.
 —, SCHLENK 300.
 —, TSCHITSCHIBABIN 295.
Konfiguration, Absolut-, Berechnung der 60.
 —, Oktett- 2, 8.
 —, Raum- der Zucker 41.
 —, Tetraeder- 7.
 —, Änderung 68.
 —, Beständigkeit 72.
 — der Aminosäuren 46.
 — der Halogenide 62.
 — sauerstoff- und schwefelhaltiger Moleküle 74.
Konjugierte Bindungssysteme 124.
 —, Hydrierung 130.
 —, Polymerisation 131.
Konstitution der Paraffine 9.
 — und Farbe 349.
Koordinationszahl, Begriff 9.
Koprostanol 27.
Kräfte, COULOMBSche 2, 3.
 —, VAN DER WAALSsche 10, 13.
Kryptoionen 63, 66.
 —, Reaktion 63.
 —, —, bimolekulare 65.
 —, —, Kinetik 64.
 —, —, Olefine 112.
Kumulene, Darstellung und Eigenschaften 123.
Kumulierte Doppelbindung 122.
Kupplung von Diazoverbindungen 187, 243.
LADENBURGSche Prismenformel 172.
Ladungsdichte 98.
Ladungsverteilung, C=O-Gruppe 93.
 —, Symmetrieeigenschaften 96.
Lichtabsorption, Lage und Intensität 350.
 —, physikalische Grundlagen 351.

- Lichtabsorption, quantentheoretische Berechnung 357.
- , Substituenteneinfluß 360.
- von Atropisomeren 359.
- von Diazotaten 249.
- von freien Radikalen 359.
- von Triphenylmethanfarbstoffen 363.
- Lösungsmiteleinfluß 64, 109, 127, 129, 160, 196, 247, 307, 345, 352.
- Magnetismus, Acene 297.
- , Chinhydrone 369.
- , Flavine 368.
- , Halbchinone 368.
- , Metallketylen 283.
- , MICHLERSches Keton 287.
- , Porphyrindin 303.
- , Stickstoffbiradikale 298.
- , TSCHITSCHIBABIN-scher KW 296.
- Malonester 317.
- Merichinoides Prinzip 355, 367.
- Mesomerie, Definition 91, 92, 93, 95, 190.
- , Acene 186.
- , Äthylene 106.
- , aliphatische Diazverbindungen 222.
- , Allylion 128.
- , Aminosäuren und Harnstoff 144.
- , aromatische Azoverbindungen 212.
- , — Diazoverbindungen 237.
- , Benzol 172.
- , Benzoxazol und Benzisoxazol (Anthranil) 189.
- , Carbonsäuren 139.
- , carbonsaure Salze 142.
- , Carbonylgruppe 134.
- , Cyclopentadienkalium 180.
- , Diaryl-Stickstoffoxyde 278.
- , Ester und Amide 143.
- , Hydrazyle 275.
- , Imidazol und Pyrrol 178.
- , Indigo 369.
- Mesomerie, Isonitrile und Knallsäure 254.
- , Metallketylen 283.
- , MICHLERSches Keton —, Naphtalin 184. [287.
- , Nitrogruppe 152.
- , Pyrrolanion 180.
- , Thiophen und Furan 177.
- , Triphenylmethanfarbstoffe 364.
- , Triphenylmethyl 262.
- und Farbe 356.
- und Stereomerie 314.
- , ungesättigter und aromatischer Systeme 95.
- , WURSTERSches Rot 367.
- Metallketylen, Konstitution und magnetisches Verhalten 283.
- , reaktives Verhalten 292.
- , Substituenteneinfluß 286.
- , Ursache der Stabilität 286, 291.
- von Diketonen 289.
- , Wechsel des Alkalimetallatoms 290.
- Methyl, Radikal 273.
- Methylen, Radikal 274.
- Methylierung, mit Diazomethan 224.
- MICHLERSches Keton, Mesomerie und magnetisches Verhalten 287.
- MILLS-NIXON-Effekt 192.
- Molekularbahnen 98.
- Molekülasymmetrie 39, 50, 122, 301.
- Moleküle, Bau 1.
- , Grund- und angeregte Zustände 97.
- Monohalogenfettsäuren, Acidität 67.
- Mutarotation 47.
- I. Näherungsverfahren von L. PAULING, Äthylen 97.
- II. Näherungsverfahren von E. HÜCKEL, Äthylen 98, 99.
- Naphtalin, Bindungs-zustand 183.
- , Metalladditionen 182.
- Nascierender Wasserstoff 111, 130, 138, 152, 156, 182, 285, 292.
- Natriumpolymerisationen 115, 131, 155, 217, 271.
- Natriumtrityl 272.
- Nitrile, Reaktionen 219.
- Nitrierung 112, 152, 195.
- Nitrogruppe, Reduktion 153.
- Nitroparaffine 153.
- Nitrosamine 241.
- , Tautomerie 241.
- Okтан 11.
- Oktett, Anordnung 83.
- , Desintegrierung 67, 136, 142, 341.
- , Lücke 84.
- Olefine s. Äthylene.
- Oniumkomplex 77, 92.
- Oniumverbindungen 78.
- Optische Aktivität, Anwendung zur Konfigurationsbestimmung 40.
- , asymmetrisches C-Atom 31.
- , Atropisomerie 53.
- am N-Atom 80.
- und Deuteriumverbindungen 61.
- , Sulfonsäureester 154.
- , tri-ortho-substituierter Terphenyle 55.
- , „Ur“-Aktivität 61.
- Antipoden 32.
- , Aktivierungsenergie 47.
- , Amin- und Sulfoxyde 85.
- , Ammoniumverbindungen 83.
- , Berechnung der Absolutkonfiguration 60.
- , Existenzbedingungen 41.
- , ortho-substituierter, heterocyclischer Ringe 57.
- , Oxonium- und Sulfoniumsalze 84.
- Orientierungskomplexe 163.
- Oxime, Bestimmung der Konfiguration 58, 347.
- , Oxonium-Sauerstoff 89.
- , Salzbildung 76.
- , —, tertiäre nach H. MEERWEIN 77.
- , —, —, Methylierungsmittel 77.
- Oxyazoverbindungen, ortho- 213.

- Oxyazoverbindungen, para- 213.
 Oxydation s. Dehydrierung.
 — der Diazotate 246.
 — der Hydroxylamine 278.
- Parachor 85, 209.
 Paraffine, Identitätsperiode 13.
 —, thermischer Zerfall 114.
 —, Schmelzpunkte 12.
 —, Untersuchung mit Röntgenstrahlen 11.
 Paramagnetismus 267.
 —, Biradikale 301.
 —, Diaryl-N-oxyde 278.
 —, Flavine 368.
 —, Halbchinone 368.
 —, Metallketyle 283.
 —, MICHLERSches Keton 287.
 — der Polyene 107.
 — freier Radikale 266.
 —, Triarylhydrazyle 277.
 —, Triphenylmethyl 270.
 Partialvalenz 87, 171.
 —, Hypothese von J. THIELE 86.
 PAULI-Verbot 5, 98.
 Pentaphenyl-cyclopentadienyl 264.
 Periodisches System 1.
 PERKINSche Synthese 328.
 Peroxyde 112, 113, 270, 282.
 Phenanthren, Bindungszustand 186.
 Phenanthroxyde 282.
 Phenazyle 275.
 Phenyl, acidifizierende Wirkung 207.
 Photoreaktionen 108, 196, 272, 274, 276.
 Phtalocyanine, Röntgenanalyse und Konstitution 371.
 Pinakonate 285, 293.
 Pinakolinumlagerung 342.
 Polarisierung des Lichts 59.
 Polarisierung der Moleküle 63, 88.
 Polyene, magnetisches Verhalten 132.
 —, Paramagnetismus 107.
 —, Reaktionsfähigkeit 132.
 —, räumliche Anordnung 132.
- Polymerisation, Acetylene 217, 218.
 —, Diene 131, 271.
 —, Ketene 155.
 —, Olefine 115.
 Polymethylenketone 20, 21.
 —, Darstellung von cyclischen 20.
 —, Schmelzpunkte 20.
 Polypeptidkette 145.
 Porphyrindin, Konstitution und magnetisches Verhalten 303.
 Potential, innermolekulares 75.
 Prismenformel des Benzols 171, 172.
 Protonen, -Ablösung 67.
 —, -Affinität 82.
 Prototropie 309.
 Pyridin 176.
 γ -Pyrone, Bindungszustand 88.
 —, Formulierung von ROBINSON, INGOLD 92.
 Pyroniumsalze 89.
 Pyrrolenine 181.
- Quantentheorie 4, 5, 7, 95, 125, 172, 262, 300, 352, 357, 358.
 Quartäre Ammoniumsalze 83.
- Racemate 34.
 —, partielle 35.
 —, Schmelzpunktsdiagramme 34.
 —, Spaltung 35, 36.
 —, Zusammenhalt 35.
 Racemisierung 34, 46.
 —, Aktivierungsenergie 54.
 —, ortho-substituierter Diphenyle 54, 55.
 —, partielle 35, 47.
 Radikale 258.
 —, Alkyl 273.
 —, Alkylammonium- 279.
 — anderer Elemente außer C 294.
 —, Anion- 294.
 —, Bi- 88, 295.
 —, Bor- 294.
 —, Kation- 280.
 —, Kohlenstoff- 269.
 —, Mono- 88, 258.
 —, Sauerstoff- 281.
 —, Stickstoff- 275.
- Radikale, Zerfall überfreie 65, 114, 261, 273, 274, 275, 281, 286.
 Räumlicher Aufbau, Äther 75.
 —, Äthylene 101.
 —, Alkohole 74.
 —, Ammoniak 79.
 —, Cyclohexan 16.
 —, Cyclopentanoperhydro-phenanthren-System 26.
 —, Dekamethylenglykol 74.
 —, Fumar- und Maleinsäure 105.
 —, Heterocyclen 81.
 —, Hexamethylentetramin 81.
 —, n-Octan 11.
 —, Paraffine 9, 12, 13.
 —, Phtalocyanine 371.
 —, unsymmetrisch substituierter Äthylene 101.
 — verzweigter Ketten 13.
 Räumliche Ladungsdichte 98.
 Raumerfüllung, ortho-Substituenten im Diphenylsystem 52.
 Raumisomere, konjugierte Doppelbindung 126.
 Raummodelle vielgliedriger Ringe 21.
 —, $C_{12}H_{18}$ 30.
 Reaktionskinetik 64, 65, 110, 113, 116, 129, 204, 261, 270, 274, 321.
 Reaktionsmechanismus, atomarer 65, 108, 109, 110, 114, 130, 131, 196, 205, 217, 247, 258.
 —, kryptoionischer 63, 70, 73, 109, 113, 128, 167, 194, 204, 217, 247.
 Resonanz, quantenmechanische 4, 5, 7.
 Restaffinität 87.
 Retropinakolinumlagerung 342, 343.
 Ringe, Bildungstendenz und Beständigkeit 24.
 —, endocyclische 28.
 —, Erweiterung 342.
 —, vielgliedrige 19.
 Ringschlußreaktionen aliphatischer Dinitrile 21.
 —, Benzol- und Naphtalinderivate 22.

- Ringschlußreaktionen, Cyclopolymethylenbenzole 22.
 —, Diphenylsystem 23.
 —, Diphenyläther 23.
 —, Thioäther 23.
 Ringspannung, Campher 29.
 —, Cyclopropan und Cyclobutan 17.
 — und Energieinhalt 28.
 Ringverengung 342.
- Sauerstoff, Atombindung 73.
 Sauerstoffhaltige Moleküle, Konfiguration 74, 75, 76.
 Sauerstoff-Radikale 281.
 Säureamide, Abbau 339.
 —, Mesomerie 143.
 Säureanhydrid-enolate 330.
 Säuren, Schwefel 86, 112.
 —, Salpeter-, Additionsreaktionen 112.
 Scherenbindung 147, 213, 320.
 SCHIFFSche Basen 137.
 Schlüsselatome 66, 141, 201.
 „Schwerer“ Sauerstoff 136, 139, 151, 341.
 „Schwerer“ Wasserstoff 61, 147.
 Siedepunkte verzweigter Paraffine und Alkohole 14.
 Spaltbarkeit, orthosubstituierter Diphenyle 49.
 —, Racemate 35, 36.
 Spaltungswärme, C—C-Bindung 260.
 Spannung 15, 17, 25.
 Spin, Elektronen- 5.
 — -Kompensation 6.
 — Moment 266.
 Spirane 29.
 —, asymmetrisches Molekül 39.
 Stabilität Stereoisomerer 47, 53, 104, 106, 126, 211, 250.
 Stereochemie 33.
 Substituenten, dirigierende Wirkung 196.
 Substituenteneinfluß auf Radikale 259, 264, 275, 286.
 —, Lichtabsorption 360.
- Substituenteneinfluß, Keto-Enolautomerie 311.
 Substitution am asymmetrischen C-Atom 44, 68.
 —, anionide 64, 70, 204.
 — aromatischer Verbindungen 193, 196, 201, 202, 204, 205.
 —, „atomare“ 65, 153, 205.
 —, einfache 62.
 —, indirekte 202.
 —, kationide 64, 198, 244.
 —, Mechanismus 65.
 —, sterischer Verlauf 69.
 — ungesättigter Verbindungen 109, 113.
 Substitutionsregelmäßigkeiten 196.
 —, elektronentheoretische Deutung 198.
 —, Beispiele 201.
 —, aromatisches System 206.
 Sulfoniumsalze 84.
 Sulfoniumverbindungen 82.
 —, Spaltung in optische Antipoden 84.
 Stickstoff, Beständigkeit der Raumanordnung der Liganden 80.
 —, Biradikale 303.
 —, Radikale 275.
 STEVENSsche Umlagerung 338.
 Stufenweise Hydrierung 123, 130, 157, 171, 182, 184.
 Sulfonsäureester 72.
 Sulfonylgruppe, Elektronenformel 153.
 Sulfoxyde 85.
 Sulfurierung 112, 193, 196, 201.
 Suszeptibilität, magnetische 266.
 Symbolisierung induzierter Polaritäten 66.
 Symmetrieelement 37.
 Synionie 179, 322.
 —, Imidazolkation 179.
 Systeme, aromatische 169.
 —, —, Wirkung auf Substituenten 206.
 —, benzoiden 176.
 —, bi- und polycyclische 26.
- Systeme, gemischte 188.
 —, kombinierte 25.
 —, kondensierte 181.
 Schmelz- und Siedepunktregelmäßigkeiten von homologen Reihen 12.
 Stereoisomere, Epiverbindungen 27.
 Stereomere, Dia- 36.
 Stereochemie und Mesomerie 314.
 Sterische Reihe 45.
 —, Aufstellung 45.
 — Umlagerung s. Umlagerung.
 Stickstoffbiradikale, magnetisches Verhalten 298.
 Stickstoffwasserstoffsäure, Reaktionen mit Carbonylverbindungen 238.
 Struktur, intramolekulare Änderungen 305.
 Strukturlehre 11.
Tabellen.
 1. Periodisches System I.
 2. Schmelzpunkte der Paraffine 12.
 3. Verbrennungswärmen alicyclischer Verbindungen 15.
 4. Ausbeuten bei Ringschlußreaktionen an Diaryläthern, -thioäthern und -methanderivaten 23.
 5. Verbrennungswärmen raumisomerer Dekalinderivate 26.
 6. Dipolmomente von optisch aktiven und Mesoverbindungen 38.
 7. Temperaturabhängigkeit der Dipolmomente von Äthanderivaten 39.
 8. Raumerfüllung und Spaltbarkeit bei Diphenylderivaten 52.
 9. Dissoziationskonstanten substituierter Fettsäuren 140.
 10. Übergang zwischen o-, p- und m-Substitution 197.
 11. Atomradien der einfachen, doppelten und

- dreifachen Atombindung verschiedener Elemente 257.
12. VAN DER WAALSsche Atomradien 257.
13. Atomabstände in konjugierten Systemen 257.
14. Δ - und μ_B -Werte freier Radikale (Σ -Zustand) 268.
15. Konstitution und magnetisches Verhalten der Metallketylen 284.
16. Magnetismus der Metallketylen in Abhängigkeit vom Alkalimetallatom 290.
17. Farbe und Lage der Absorption 350.
18. Absorption von linear kondensierten KW-Stoffen 358.
19. Lage der Absorptionsmaxima bei Polyenen 362.
- Tautomerie** 305.
- , Acetessigester 306.
- , Aldolkondensationen 326.
- , Blausäure 220.
- , CLAISENsche Esterkondensation 326.
- , Cyansäure 221.
- , Drei-Kohlenstoff-306.
- , Einfluß von Substituenten 315.
- , H-Brücken als Vorstufe 320.
- , Keto-Enol- 305.
- , Nitrosamin 241.
- , PERKIN-Synthese 328.
- , Pyrrol 181.
- , Thiocyanäure 221.
- , -fähige Stoffe 324.
- , —, Konstitution der Alkaliverbindungen 321.
- , —, Substitutionsreaktionen 324.
- Tetraeder, Anordnung** 31.
- , Struktur des N-Atoms 83.
- , Winkelspreizung- 62.
- Tetraphenyläthylen, Reaktion mit Alkalimetall bzw. mit Halogenen** 110.
- Theorie der Doppelbindung** 86.
- der optischen Aktivität 58.
- , VAN'T HOFF und LEBEL 32.
- , Spannungs-, von BAEYER 14, 17.
- , Tetraeder-, von SACHSE und MOHR 15.
- des Benzols 87.
- von THIELE 86, 93, 124, 134, 171, 192.
- Thermische Spaltung** 114.
- THIELES Hypothese 86, 134, 171.
- Thioketylen** 290.
- Thiopyrone** 90.
- Trennung von Racematen** 36.
- Triarylhydrazyle, magnetisches Verhalten** 276.
- Triphenylmethanfarbstoffe, Lichtabsorption** 363.
- , Mesomerie 364.
- Triphenylmethyl** 259.
- , Bildung von Radikalen 260.
- zweiter Ordnung 263.
- , photochemische Zersetzung 272.
- , Kation und Anion 272, 360.
- Triradikal** 302.
- Truxillsäure** 41, 159.
- , zentrosymmetrische Form 41.
- Truxinsäure** 159.
- TSCHUGAEFF, Xanthogenatmethode 119.
- TSCHITSCHIBABINScher Kohlenwasserstoff, Elektronenaffinität 296.
- , magnetisches Verhalten 296.
- Umesterung** 149.
- Umlagerung, Acylphenole** 337.
- , Allyl 129.
- , BECKMANNsche 346.
- , Benzidin- 336.
- , Benzilsäure- 341.
- , CANNIZZAROSche 151.
- , cis-trans- 119, 210, 211.
- , —, Theorie 121.
- , Hydrazyl- 275.
- Umlagerung nach ARNDT und EISTERT** 228.
- nach O. FISCHER-HEPP 336.
- nach HOFMANN, CURTIUS, LOSSEN 339.
- nach STEVENS 338.
- , Pinakolin- und Retro-pinakolin- 342.
- , sterische 44, 68, 70, 119, 121, 218, 347.
- , Tritel- 272.
- von Arylhydroxylaminen 336.
- von Diazoaminoverbindungen 336.
- , WAGNER-MEERWEINsche 345.
- Ungesättigter Charakter** 87, 96.
- Ungesättigte Ketone, Additionsreaktionen** 156.
- Verbindungen, Formulierung 95, 100, 124.
- Valenz, Beanspruchung** 260.
- , Partial- 6, 87.
- , Tautomerie 295.
- Valenzwinkel am C** 7, 11.
- am C in Diphenylmethanen 23.
- am C=O 24.
- am C=C 102.
- am O 23, 24, 74, 75, 76.
- am N 24.
- am S 80.
- Valenzwinkeldeformation** 17.
- Valenzwinkelspreizung am O** 74.
- , Substituenteneinfluß 24.
- VAN DER WAALSsche Kräfte** 10, 13.
- Atomradien 257.
- Verbrennungswärme, Fumar- und Maleinsäure** 106.
- isomerer Dekaline 26.
- alicyclischer Verbindungen 15.
- , 1-Thio-pyrronderivaten 94.
- Veresterung, elektronentheoretische Deutung** 148, 149.

- | | | |
|--|--|---|
| <p>Verseifung, elektronentheoretische Deutung 148, 149.</p> <p>Vitamin A 133.</p> <p>WAGNERSche Umlagerung 345.</p> <p>WALDENSche Umkehr 44, 68, 70.</p> <p>—, Atropisomerer 55.</p> <p>Wasserstoff, Addition 111, 130, 138, 153, 156, 171, 182, 184, 212, 216, 245, 254, 292, 368.</p> <p>—, beweglicher 67, 140, 180, 230, 232, 313.</p> | <p>Wasserstoffion als Katalysator s. Katalyse</p> <p>Wechselwirkungsenergie 99.</p> <p>—, Substituenten 104.</p> <p>Weinsäure, Meso- 37.</p> <p>—, —, freie Drehbarkeit 38.</p> <p>—, —, räumliche Lagerung 38.</p> <p>Wellenmechanik s. Quantentheorie.</p> <p>Wertigkeit 7.</p> <p>WURSTERSches Rot, Mesomerie 367.</p> <p>Wurtzitgitter 31.</p> | <p>Zentrische Benzolformel 172.</p> <p>Zerfall in freie Radikale 65, 114, 261, 273, 274, 275, 281, 286.</p> <p>Zucker, Stereochemie des 42.</p> <p>—, Umlagerung mit Alkali 47.</p> <p>Zwischenmolekulare H-Brücken 145, 147, 213, 320, 369.</p> <p>Zwischenstoffbildung 204.</p> <p>Zwitterionen 88, 90, 144.</p> |
|--|--|---|

Verlag von Julius Springer / Wien

Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe

Eine Sammlung von zusammenfassenden Berichten

Unter Mitwirkung von

A. Butenandt **F. Kögl** **E. Späth**
Berlin Utrecht Wien

Herausgegeben von

L. Zechmeister

Professor am Chemischen Institut der Universität Pécs

Jährlich erscheinen 1—2 Bände im Umfang von je etwa 200—400 Seiten

Erster Band. Mit 41 Abbildungen im Text. VI, 371 Seiten. 1938. RM 28.—

Neuere Richtungen der Glykosidsynthese. Von Professor Dr. G. Zemplén, Technische Universität Budapest. — The Component Glycerides of Vegetable Fats. By Professor T. P. Hilditch, University of Liverpool. — Recent Advances in the Chemistry of the Sterols. By Professor I. M. Heilbron, London, Imperial College of Science and Technology, and Dr. F. S. Spring, University of Manchester. — Cozymase. Von Dr. F. Schlenk und Professor Dr. H. v. Euler, Biochemisches Institut der Universität Stockholm. — Nucleinsäuren. Von Privatdozent Dr. H. Bredereck, Universität Leipzig. — Chlorophyll. Von Professor Dr. A. Stoll und Dr. E. Wiedemann, Wissenschaftl. Labor. „Sandoz“, Basel. — Anwendung physikalischer Methoden zur Erforschung von Naturstoffen: Form und Größe dispergierter Moleküle. Röntgenographie. Von Privatdozent Dr. O. Kratky und Professor Dr. H. Mark, I. Chemisches Universitätslaboratorium, Wien. — Namen- und Sachverzeichnis.

Zweiter Band. Mit 24 Abbildungen im Text. VII, 366 Seiten. 1939. RM 28.—

Lignin. Von Professor Dr. K. Freudenberg, Universität Heidelberg. — Flechtenstoffe. Von Professor Dr. Y. Asahina, Universität Tokyo. — Flavine. Mit besonderer Berücksichtigung des Lactoflavins. Von Privatdozent Dr. H. Rudy, Universität Erlangen. — Chemistry of the iodine compounds of the thyroid. By Professor C. R. Harington, University College Hospital Medical School, London. — The structure and synthesis of vitamin C (ascorbic acid) and its analogues. By Professor E. L. Hirst, University of Bristol (England). — Neuere Richtungen der Oligosaccharid-Synthese. Von Professor Dr. G. Zemplén, Technische Universität Budapest. — Chitin und seine Spaltprodukte. Von Professor Dr. L. Zechmeister und Dr. G. Tóth, Universität Pécs (Ungarn). — Tabak-alkaloide. Von Professor Dr. E. Späth und Dr. F. Kuffner, II. Chemisches Universitätslaboratorium, Wien. — La spectrochimie de fluorescence dans l'étude des produits biologiques. Par Professeur Ch. Dhéré, Université de Fribourg (Suisse). — Namen- und Sachverzeichnis.

Dritter Band. Mit 10 Abbildungen im Text. VI, 252 Seiten. 1939. RM 19.60

Inhaltsübersicht: Bedeutung der Dien-Synthese für Bildung, Aufbau und Erforschung von Naturstoffen. Von Professor Dr. O. Diels, Universität Kiel. — Biochemische Hydrierungen. Von Professor Dr. F. G. Fischer, Universität Würzburg. — Gallenfarbstoffe. Von Dozent Dr. W. Siedel, Technische Hochschule München. — The Chemistry of the Lipoids of the Tubercle Bacillus and certain other Microorganisms. By Professor R. J. Anderson, Yale University, New Haven (Conn.), U.S.A. — Recent Work on the Configuration and Electronic Structure of Molecules; with some Applications to Natural Products. By Professor Linus Pauling, California Institute of Technology, Pasadena (California), U.S.A.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung

Lehrbuch der organisch-chemischen Methodik. Von Professor Dr. Hans Meyer.

Erster Band: **Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen.** Sechste, umgearbeitete und vermehrte Auflage. Mit 207 Abbildungen im Text. XX, 886 Seiten. 1938.

RM 57.—; gebunden RM 59.70

Zweiter Band: **Nachweis und Bestimmung organischer Verbindungen.** Mit 11 Abbildungen. XII, 426 Seiten. 1933. Vergriffen

Dritter Band: **Synthese der Kohlenstoffverbindungen.**

Erster Teil: **Offene Ketten und Isocyclen.** In zwei Hälften. XIX, 1483 Seiten. 1938. RM 135.—; gebunden RM 139.50

Zweiter Teil: **Heterocyclen.** In zwei Hälften. XXV, 1684 Seiten. 1940. RM 177.—; gebunden RM 182.—

(Verlag von Julius Springer/Wien.)

Die hochmolekularen organischen Verbindungen.

Kautschuk und Cellulose. Von Dr. phil. Hermann Staudinger, o. Professor, Direktor des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg i. Br. Mit 113 Abbildungen. XV, 540 Seiten. 1932. Gebunden RM 52.—

Die Chemie der Monosaccharide und der Glykolyse.

Von Heinz Ohle, Berlin. (Sonderausgabe aus „Ergebnisse der Physiologie“, Band 33.) Mit 7 Abbildungen. IV, 146 Seiten. 1931. RM 7.80

Die chromatographische Adsorptionsmethode.

Grundlagen, Methodik, Anwendungen. Von Dr. L. Zechmeister, Professor, und Dr. L. v. Cholnoky, Privatdozent am Chemischen Institut der Universität Pécs (Ungarn). Zweite, wesentlich erweiterte Auflage. Mit 74 Abbildungen. XIII, 354 Seiten. 1938. Gebunden RM 19.80

(Verlag von Julius Springer/Wien.)

Über katalytische Verursachung im biologischen Geschehen.

Von Alwin Mittasch, Dr. phil., Dr. d. techn. Wiss. e. h., Dr. d. Landwirtschaft e. h., Heidelberg. X, 126 Seiten. 1935. RM 5.70

Kurze Geschichte der Katalyse in Praxis und Theorie.

Von Alwin Mittasch, Dr. phil., Dr. d. techn. Wiss. e. h., Dr. d. Landwirtschaft e. h., Heidelberg. VIII, 139 Seiten. 1939. RM 6.60

Katalyse und Determinismus.

Ein Beitrag zur Philosophie der Chemie. Von Alwin Mittasch, Dr. phil., Dr. d. techn. Wiss. e. h., Dr. d. Landwirtschaft e. h., Heidelberg. Mit 10 Abbildungen. IX, 203 Seiten. 1938. RM 9.60

Molekülstruktur. Bestimmung von Molekülstrukturen mit physikalischen Methoden. Von Dr. H. A. Stuart, Privatdozent für Physik an der Universität Königsberg i. Pr. (Struktur und Eigenschaften der Materie in Einzeldarstellungen, Band XIV.) Mit 116 Abbildungen. X, 389 Seiten. 1934. RM 32.—; gebunden RM 33.80
