

**458. F. Arndt: Gleichgewicht und „Zwischenstufe“.**

(Eingegangen am 22. Oktober 1930.)

K. v. Auwers<sup>1)</sup> hat soeben in einer sehr dankenswerten Untersuchung u. a. die spektrochemischen Daten von *N*-Alkyl- $\gamma$ -pyridonen mitgeteilt und diese wie folgt diskutiert: „Die Verbindungen würden sich also in einem Zustand befinden, der zwischen denen liegt, die durch die Pyridon- und die Betain-Formel ausgedrückt werden.“ Diese aus den Refraktionen, wenn auch mit einiger Zurückhaltung, gezogene Schlußfolgerung stimmt völlig und nahezu wörtlich überein mit der Auffassung, die ich aus chemischen Überlegungen über die Natur der *N*-Alkyl- $\gamma$ -pyridone vertreten habe. Meine letzte Mitteilung darüber<sup>2)</sup> ging davon aus, daß die *N*-substituierten  $\gamma$ -Pyridone „Zwischenstufen“ zwischen der Pyridon-Formel I und der Betain-Formel II darstellten, entsprechend der vor 6 Jahren von mir<sup>3)</sup> aus Versuchen abgeleiteten und theoretisch erklärten Auffassung der  $\gamma$ -Pyrone, auf die ein kurzer Hinweis jetzt ausreichend schien; es wurde dabei postuliert, daß bei den *N*-Alkyl-pyridonen jene „Zwischenstufe“ erheblich mehr zugunsten der Betain-Formel liegen müsse als bei den Pyronen. In ausgesprochenem Gegensatz dazu wurde ferner darauf hingewiesen, daß bei dem nicht substituierten  $\gamma$ -Pyridon im flüssigen oder gelösten Zustande außerdem ein Gleichgewicht zwischen zwei tautomeren Formen in Frage komme, von denen die eine den H am O trage, also einfach  $\gamma$ -Oxy-pyridin sei, die andere den H am N trage und ihrerseits eine Zwischenstufe zwischen I und II (R = H) bedeute.

v. Auwers fährt nun aber betreffs der *N*-Alkyl-pyridone nach dem oben angezogenen Satz fort: „Natürlich kann man statt dessen auch mit F. Arndt die Annahme machen, daß in den Schmelzen und Lösungen dieser Substanzen Gleichgewichte zwischen den beiden Formen bestehen.“ Ein Briefwechsel hat dieses Mißverständnis dahin aufgeklärt, daß Hr. v. Auwers die Fußnote 2 meiner Abhandlung<sup>2)</sup>, in der versucht worden war, den Unterschied zwischen Gleichgewicht und „Zwischenstufe“ elektronen-theoretisch zu deuten, anders aufgefaßt hatte als sie gemeint war, nämlich dahin, daß ich doch an ein stoffliches Gleichgewicht zwischen Molekeln I und II gedacht hätte. Da es sich hier um eine grundsätzliche Frage der Begriffs-Bildung handelt, in der ich richtig verstanden werden möchte, so sei mir gestattet, im Einverständnis mit Hrn. v. Auwers meine Ansicht deutlicher darzustellen, und zwar ohne Beschränkung auf die Pyrone und Pyridone, auf die später zurückzukommen sein wird.

Das zwischen zwei Formeln schwankende Verhalten eines Stoffes, und die scheinbar kontinuierliche Abstufung seiner Derivate in bezug auf Überwiegen der einen oder der anderen Formel, läßt sich darauf zurückführen, daß im flüssigen oder gelösten Zustand ein stoffliches Gleichgewicht zwischen den Einzelstoffen, die jeder Formel entsprechen, vorliegt. Was sich dann von Derivat zu Derivat kontinuierlich ändert, sind in Wirklichkeit die prozentischen Mengen, also Molekelzahlen, der jeweiligen Einzelstoffe im Gleichgewicht, während die einzelne Molekel sich diskontinuierlich ändert, nämlich aus dem durch die eine Formel exakt wiedergegebenen

1) K. v. Auwers, B. 63, 2117 [1930].

2) Arndt u. Kalischek, B. 63, 587 [1930]; s. a. C. 1930, I 2418.

3) Arndt, Scholz, Nachtwey, B. 57, 1905ff. [1924].

Zustand nach einer bestimmten Durchschnittszeit sprunghaft in den der anderen Formel übergeht und umgekehrt; dies führt eben zu dem stofflichen Gleichgewicht. Ein solches Gleichgewicht ist also dadurch charakterisiert, daß für die einzelne Molekel die Verweilzeit in den durch die Formeln symbolisierten Grenz-Zuständen sehr lang ist gegenüber der Übergangszeit. Alle stofflichen Äußerungen finden während einer der beiden Verweilzeiten statt, rühren also von der einen oder der anderen Molekelart her: Beim Auskrystallisieren aus der Flüssigkeit fügen sich die Molekeln gleichen Zustandes zusammen, so daß im einheitlichen festen Zustand nur eine Molekelart vorliegt, z. B. im festen Acetessigester die Ketoform; die Flüssigkeit dagegen gibt die Reaktionen beider Molekelarten, von denen, je nach dem angewandten Reagens, die eine oder die andere reagiert, unter Störung und Wiederherstellung des Gleichgewichts in meßbarer Zeit. An dem klassischen Beispiel der Enol-Keto-Tautomerie haben sich alle stofflich beobachtbaren Aussagen dieser Theorie bestätigen lassen; daher war man geneigt, sie bei allen Alternativen zwischen zwei Formeln als grundsätzlich gültig, wenn auch nicht immer experimentell realisierbar, zu betrachten<sup>4)</sup>.

Schon vor 6 Jahren kam ich aber zu der Überzeugung, daß mit dieser Gleichgewichts-Vorstellung dem Problem der Pyrone und *N*-substituierten Pyridone nicht beizukommen ist. Denn bei ihnen läßt sich nie die eine Form aus einem Gleichgewicht „herausholen“; sie geben nicht Reaktionen zweier Molekelarten, sondern im Gegenteil: die experimentellen Äußerungen beider denkbarer Formeln sind verschleiert oder fehlen ganz, und die sehr deutliche Abstufung der Derivate gilt auch für den festen Zustand (Farbe der festen 4-Thio-pyrone!). Daher wurde<sup>2), 3)</sup> die Annahme einer „Zwischenstufe“ zwischen der üblichen und der Betain-Formel gemacht: d. h. die Molekeln der betreffenden Verbindung sind untereinander alle gleich und befinden sich in einem Zustand, der zwischen denen liegt, die durch die beiden „extremen Formulierungen“ angedeutet sind. Was sich von Derivat zu Derivat kontinuierlich zwischen den Formeln abstuft, ist der Zustand der einzelnen Molekeln, auch im Krystall; was freilich nicht ausschließt, daß die Molekeln eines fremden Lösungsmittels Verschiebungen hervorrufen können. Der Unterschied gegenüber dem Gleichgewicht ließe sich so charakterisieren, daß hier die Verweilzeit in den Extrem-Zuständen — falls diese überhaupt erreicht werden — von gleicher Größen-Ordnung oder kleiner ist als die Übergangszeit: jede Molekel befindet sich also zeitlich überwiegend zwischen beiden Zuständen, alle stofflichen Äußerungen haben einen Mittel-Charakter und können nur stattfinden, soweit sie mit dem Übergangs-Zustand vereinbar sind.

Da diese Auffassung aber im Widerspruch zu der bewährten Gleichgewichts-Theorie stand, so mußte ihr konstitutioneller Gültigkeits-Bereich gegenüber letzterer abgegrenzt und diese Abgrenzung begründet werden. Dies wurde in der Dissertation meines Schülers Lorenz<sup>5)</sup> eingehender versucht, in meinen Abhandlungen dagegen nur hier und da, und offenbar nicht genügend verständlich, angedeutet<sup>6)</sup>. Gemeint ist Folgendes: Ein Tauto-

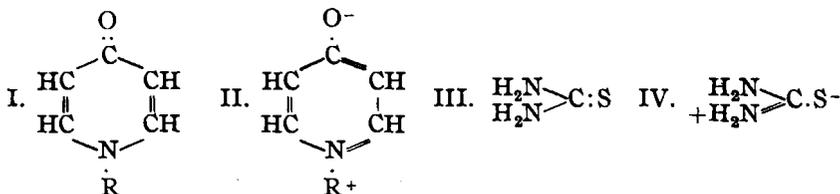
<sup>4)</sup> siehe neuerdings z. B. Hantzsch, Ztschr. Elektrochem. **30**, 207 [1924]; Tschitschibabin, B. **58**, 2650 [1925].

<sup>5)</sup> L. Lorenz, Über die Bindungs-Verhältnisse in Pyron-Systemen, Dissertat., Breslau 1927.

<sup>6)</sup> B. **57**, 1906 oben [1924], B. **62**, 50, Fußnote 14, 1168, Fußnote 4 [1929]; B. **63**, 587, Fußnote 2 [1930].

merie-Gleichgewicht ist anzunehmen, wenn die beiden Formeln sich durch den Bindungsort eines Wasserstoff-Kernes unterscheiden. Denn dieser muß bei dem Übergang aus der ihn umgebenden Elektronen-Hülle heraustreten und in die eines anderen Atoms eintreten, und man kann sich vorstellen, daß diesem Gesamtvorgang (und zwar wohl am meisten dem Entstehen oder Verschwinden einer C—H-Bindung) ein Widerstand entgegensteht, der die Wahrscheinlichkeit für sein Eintreten herabsetzt, so daß (wie bei Änderungen des Quanten-Zustandes) die Verweilzeit sehr lang gegenüber der Übergangszeit wird.

Eine Zwischenstufe dagegen soll angenommen werden können, wenn beide Formeln, wie I und II (oder z. B. III und IV, s. u.) die gleiche gegenseitige Lage aller Atomkerne aufweisen und sich nur durch „Bindungen“ und „Ladungen“ unterscheiden. Denn dieser Unterschied liegt nur in der Elektronen-Verteilung, und man kann sich vorstellen, daß deren Verschiebung sich wie ein inner-atomarer Vorgang auf gleicher Quanten-Stufe verhält, also die Verweilzeit in jedem Verteilungs-Zustande von viel kleinerer Größen-Ordnung ist als die Zeit-Dimensionen der stofflichen Veränderungen. Ob die durch die Formeln symbolisierten Grenzzustände überhaupt erreicht werden (und demnach die Lage der Zwischenstufe durch ein Integral der zeitlichen Verteilung zu charakterisieren wäre), oder ob das Elektronen-System dauernd, auch im strengsten Sinne, zwischen beiden Zuständen irgendwo „in der Schwebelage bleibt“, das ist eine Frage, die wohl nur vom Standpunkte der Quanten- und Wellen-Mechanik gestellt und beantwortet werden könnte; vom chemischen Standpunkt ist sie belanglos. Wenn hier überhaupt Elektronen-Vorstellungen herangezogen werden, so geschieht es nur, weil sie verständlich machen, daß eine Verschiebung von „Bindungen“ zu mehr und mehr lokalisierten Ladungen führen kann, und vor allem, weil sie den Unterschied von Gleichgewicht und Zwischenstufe auf den Unterschied zwischen Kern-Verschiebung und Elektronen-Verschiebung zurückzuführen gestatten.



Diese ausführliche Darstellung schien mir, aus dem gegebenen Anlaß, deshalb berechtigt, weil es sich um eine allgemeine Frage der Problem-Stellung in der organischen Chemie handelt. Hierauf hat u. a. schon vor 8 Jahren Weitz<sup>7)</sup> hingewiesen, anlässlich der Formulierung der acylierten Reduktionsprodukte von Pyridin als chinoide Dihydro-dipyridyle oder als benzoide Ammonium-Radikale. Weitz machte geltend, daß der Unterschied zwischen beiden Formeln „fast verschwindet“, indem „der Sättigungszustand jedes einzelnen Moleküls beliebig zwischen den, real kaum existierenden, Extremformen liegen kann“. Ein solches Verhältnis zwischen zwei Formeln nennt Weitz, im Anschluß u. a. an Wieland<sup>8)</sup>, „Valenz-Tautomerie“, im

<sup>7)</sup> E. Weitz u. R. Ludwig, B. 55, 398 [1922]; E. Weitz u. Th. König, B. 55, 2868 [1922].

<sup>8)</sup> H. Wieland, B. 53, 1317—1318 [1920].

Gegensatz zur „Struktur-Tautomerie“. Diese, auch von anderen benutzte Terminologie gibt aber keine klare Abgrenzung zwischen beiden, und der Ausdruck „Valenz-Tautomerie“ scheint mir zur Bezeichnung dessen, was oben „Zwischenstufe“ genannt wurde, nicht geeignet, weil er doch an ein stoffliches Gleichgewicht denken läßt. Abgesehen hiervon, dürfte sich aber der oben vertretene Standpunkt mit dem schon von anderen angedeuteten ziemlich decken. Am allgemeinsten läßt er sich so ausdrücken, daß eine Festlegung von „Doppelbindungen“ nur insoweit möglich ist, als diese durch die relativen Lagen der Atomkerne schon mitbestimmt sind. Dadurch können die Gegenstände vieler Diskussionen in das Bereich der Scheinprobleme verwiesen werden.

Ein besonders einfaches Beispiel bietet der Thio-harnstoff. H. Lecher hat in seinen schönen Untersuchungen dem Thio-harnstoff zunächst<sup>9)</sup> die Zwitter-ion-Formel IV erteilt, später<sup>10)</sup> angenommen, daß beim Thio-harnstoff und seinen *N*-Derivaten in Schmelzen und Lösungen Gleichgewichte zwischen III und IV vorlägen, endlich aber die Zwitter-ion-Formel IV generell zugunsten von III widerrufen<sup>11)</sup>. Nach dem obigen Standpunkt wird man annehmen, daß beim Thio-harnstoff und jedem seiner *N*-Derivate jeweils alle Molekeln einander gleich sind und eine Zwischenstufe zwischen III und IV (gleiche Lage aller Atomkerne!) darstellen, die beim einfachen Thio-harnstoff weitgehend zugunsten von IV, beim *N,N'*-Diacetyl-thio-harnstoff ganz zugunsten von III liegt. Die von Lecher selber hervorgehobene Tatsache, daß Diacetyl-thioharnstoff stark farbig, der einfache Thio-harnstoff dagegen farblos ist, spricht doch gerade dafür, daß die Elektronen-Verteilung in beiden stark verschieden ist, mithin die Eigenschaften des Diacetyl-thioharnstoffs nichts über das Elektronen-System des einfachen Thio-harnstoffs aussagen<sup>12)</sup>. Ganz kürzlich hat Devoto<sup>13)</sup> Messungen der Dielektrizitätskonstanten wäßriger Lösungen von Harnstoff und Thio-harnstoff mitgeteilt, die nach seiner Ansicht entschieden für eine zwitter-ion-artige Natur dieser Stoffe sprechen.

<sup>9)</sup> H. Lecher, A. 438, 169 [1924].

<sup>10)</sup> H. Lecher, A. 445, 77 [1925].

<sup>11)</sup> H. Lecher, A. 456, 192 [1927].

<sup>12)</sup> Lecher wurde zu dem Widerruf von Formel IV veranlaßt durch die Feststellung, daß *N,N'*-Diacetyl-thioharnstoff nicht merkbar sauer ist. Offenbar hat ihm hier ein Vergleich mit den Amino-säuren vorgeschwebt, z. B. die Tatsache, daß Glykokoll ein fast neutral reagierendes Zwitter-ion, Hippursäure dagegen, in der die basische Funktion des Stickstoffs durch Acylierung aufgehoben ist, eine ausgesprochene Säure ist, und er hat angenommen, daß eine *N,N'*-Acylierung des Zwitter-ions IV die gleiche Folge haben müsse. Beide Fälle liegen aber ganz verschieden, weil an dem  $\alpha$ -C-Atom des Glykokolls, das die Aminogruppe trägt, keine Bindungs-Verschiebung möglich ist. Statt zu sagen: „Die basische Funktion des Stickstoffs wird durch Acylierung aufgehoben“, kann man auch sagen: „Das Acyl beansprucht das Elektronen-System des Stickstoffs derart, daß von dessen 4 Bindungsstellen nur noch 2 anderweitig verfügbar sind“. Denkt man sich nun an dem  $-\text{NH}_3^+$  des Glykokolls ein H durch Acyl ersetzt, so wird von den verbleibenden 2  $\text{H}^+$  eines am Stickstoff überzählig, begibt sich daher, mangels eines besseren Platzes, an den  $-\text{COO}^-$ -Pol, um in wäßriger Lösung von da z. T. an das Wasser zu gehen, d. h. eine stark saure Lösung zu erzeugen. Bei der *N,N'*-Acylierung von IV dagegen braucht der Stickstoff seine „Bindung“ an das verbleibende  $\text{H}^+$  nicht aufzugeben, weil stattdessen eine Verschiebung des Elektronen-Systems eintreten kann, die durch den Übergang der „Doppelbindung“ von IV in die „einfache“ in III angedeutet wird.

<sup>13)</sup> Devoto, Gazz. chim. Ital. 60, 520 [1930].