

#### 40. F. Arndt und B. Eistert: Zur Elektronen-Theorie organisch-chemischer Reaktionen.

(Eingegangen am 11. Dezember 1934.)

Die Elektronen-Formeln organischer Verbindungen werden heute oft so geschrieben, daß ein Elektronen-Paar durch einen Strich wiedergegeben wird, wodurch die größtmögliche Annäherung an die klassischen Formeln erreicht wird. Für C- und H-Atome tritt meist überhaupt kein Unterschied hervor, während bei Atomen wie O, N, S das Auftreten von unverbundenen Elektronen-Paaren und von sog. „semi-polaren“ Bindungen Voraussagen und Deutungen ermöglicht, die aus den klassischen Formeln nicht zu entnehmen sind. Was dagegen auch durch solche Elektronen-Formeln zunächst nicht zum Ausdruck kommt, ist der Umstand, daß ein durch einen Bindestrich symbolisiertes, zwischen zwei Atomen anteiliges („shared“) Elektronen-Paar in vielen Fällen mehr dem einen dieser Atome angehört als dem anderen („inequality of sharing“), wodurch das erstere dieser Atome als der negativere, das zweite als der positivere Partner erscheint. Man drückt dies manchmal<sup>1)</sup> durch einen in der Mitte des Bindestriches angebrachten Pfeilstrich aus: C → Cl. Eine solche Elektronen-Verschiebung, bei welcher die Zahl der zwischen zwei Atomen anteiligen Elektronen gleich bleibt, wird als „induktiv“ bezeichnet, im Gegensatz zu der „elektromeren“ Elektronen-Verschiebung, welche einen Wechsel in der Zahl der zwischen bestimmten Atomen anteiligen Elektronen bedeutet. Die induktive Verschiebung innerhalb einer Bindung tritt in einfachen Fällen, z. B. bei Alkylhalogeniden u. a., in dem Dipol-Moment der Verbindung in Erscheinung. In verwickelteren Molekeln setzt sich dagegen das gemessene Dipol-Moment der ganzen Molekel nicht nur vektoriell aus denen der einzelnen Bindungen zusammen, sondern letztere beeinflussen sich auch gegenseitig, wodurch die Schlußfolgerungen unsicher werden.

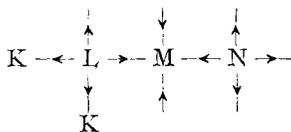
Allgemein wird aber solche Polarität der Bindung dort angenommen, wo zwischen den verbundenen Atomen ein ausgesprochener Unterschied in der (relativen) Elektronen-Affinität besteht. Bei Bindungen zwischen Kohlenstoff einerseits und Halogenen, Sauerstoff oder Stickstoff andererseits erscheint das Atom der zweitgenannten Art („Schlüsselatom“) als der negativere Partner, welcher die gemeinsamen Elektronen „überwiegend beansprucht“. Diese Beanspruchung ist seitens eines mehrfach gebundenen Schlüsselatoms, z. B. Carbonyl-Sauerstoff, wesentlich stärker als seitens mehrerer einfach gebundener Schlüsselatome, z. B. in der Acetalgruppe (s. unten).

Allgemein wird ferner angenommen, daß die durch Schlüsselatome erzeugte Polarität nicht auf ihren Ursprungs-Ort lokalisiert bleibt, sondern sich über die Molekel fortpflanzt, so daß auch Bindungen, die an sich völlig symmetrisch wären, polar werden („induzierte Polarität“). Hinsichtlich der Modell-Vorstellungen über die Art dieser Fortpflanzung stehen sich dagegen zwei Ansichten gegenüber:

---

<sup>1)</sup> vergl. R. Robinson, Versuch einer Elektronen-Theorie organisch-chemischer Reaktionen. Sammlung Ahrens, Neue Folge, Heft 14. — Die deutsche Übersetzung muß leider als schlecht bezeichnet werden.

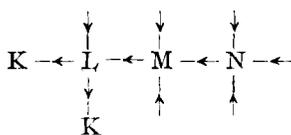
1. Die erste dieser Ansichten ist am klarsten von Kermack und Robinson<sup>2)</sup> ausgesprochen worden.



Wenn von dem Oktett eines Atoms, z. B. eines Kohlenstoffatoms L, ein Teil der Elektronen durch Schlüsselatome K überwiegend beansprucht ist, so hat dies zur Folge, daß das ganze Oktett von L „desintegriert“ wird, d. h. auch die übrigen Elektronen weniger fest an L gebunden werden. Das nächstfolgende Atom M kann daher seine mit L anteiligen Elektronen fester an sich binden; die Desintegration des Oktetts von L wirkt im Sinne einer „Stabilisierung“ des Oktetts von M, diese wieder im Sinne einer Desintegration des nächsten Oktetts N usw. („Theorie der abwechselnd stabilen und instabilen Oktetts“). Nach dieser Anschauung folgt die stärkere Wirkung eines mehrfach gebundenen Schlüsselatoms daraus, daß dessen Oktett nicht von der anderen Seite her „angebrochen“ ist; und es leuchtet ein, daß auch die Fortleitung der Wirkung über eine C:C—Doppelbindung stärker erfolgt als über eine einfache.

Die Atome mit „stabilisiertem“ Oktett erscheinen als negativ, die mit „labilem“ als positiv<sup>3)</sup>. Bezeichnet man sie danach mit — und +, so ergeben sich die gleichen Formulierungen wie sie in der Theorie der „innermolekularen Gegensätze“ benutzt werden, die u. a. von Vorländer, allerdings unter bewußter Ablehnung einer elektronischen Deutung, entwickelt wurde.

2. Die zweite Auffassung nimmt im Gegenteil an, daß der von Schlüsselatomen K ausgeübte Elektronen-Zug sich gleichsinnig fortleitet, also das Atom L seine nicht mit K anteiligen Elektronen um so fester bindet usw.:



Auch R. Robinson ist inzwischen<sup>4)</sup> von der Theorie 1) zugunsten der zweiten abgerückt. Letztere kann für sich in Anspruch nehmen, daß sie der „Induktion“ in einem elektrostatischen Modell entspricht. Es erscheint aber mehr als fraglich, ob im Bereich der Atom-Bindungen elektrostatische Modelle anwendbar sind. Ferner

werden zugunsten von 2) auch die Dipol-Momente gewisser *p*-Derivate des Benzols angeführt; aus den oben erwähnten Gründen sind solche Deutungen jedoch unsicher.

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. London **121**, 431 [1922].

<sup>3)</sup> Bezüglich der Vokabeln „negativ“ und „positiv“ herrscht in der organisch-theoretischen Literatur leider eine allgemeine Verwirrung. Wir bezeichnen mit Lapworth und anderen Autoren denjenigen Partner als den negativeren, dem die Elektronen in der fertigen Verbindung mehr zugehören (und umgekehrt). Zwar ist der Rumpf eines Atoms, das seine Elektronen fester an sich zieht, demnach positiver als der eines Atoms, das seine Valenz-Elektronenschale abstößt, doch ist für den Chemiker nur das Atom plus seiner Elektronenschale von Interesse; daher scheint uns die von uns in vorliegender Arbeit verwendete Ausdrucksweise „richtiger“ als die von Robinson l. c. benutzte; s. auch E. u. W. Hückel, Ztschr. Physik **72**, 314 [1931].

<sup>4)</sup> a. a. O. (Fußn. 1) S. 34.

Wie leicht ersichtlich, führen hinsichtlich der Wirkung von Schlüsselatomen K auf die nicht zur Kette gehörenden Bindungen am Atom M beide Auffassungen zu demselben Ergebnis, nämlich einer festeren Bindung dieser Elektronen an M („elektron-restraining effect“). Die acidifizierende Wirkung von Substituenten wie  $-\text{COOR}$  oder  $-\text{SO}_2\text{R}$  auf ein benachbartes Methylen, die von dem einen von uns untersucht und klassifiziert wurde<sup>5)</sup>, folgt also aus beiden Theorien. Eine chemisch-heuristische Entscheidung zwischen den beiden Auffassungen kann nur an den Atomen L und N erfolgen, wo beide zu entgegengesetzten Aussagen kommen. Es ist also zu fragen, ob an einem mit Schlüsselatomen K belasteten Atom L die nicht mit den Schlüsselatomen anteiligen Elektronen fester oder lockerer an L gebunden sind als sonst, und ob die Wirkung solches Substituenten  $-\text{LK}$  an M und N entgegengesetzt ist.

Was die erste Frage betrifft, so sprechen die chemischen Erfahrungen entschieden zugunsten der ersten Ansicht. Als Beispiel diene die Ameisensäure. Von deren Kohlenstoffatom sind 3 Elektronen von Sauerstoff beansprucht, und zwar 2 in Doppelbindung. Nach der Theorie 2) wäre also zu erwarten, daß das vierte Elektronen-Paar an diesem C sehr fest gebunden und deshalb das H am C der Ameisensäure und ihrer Ester ausgesprochen sauer sei. In Wirklichkeit ist das Gegenteil der Fall: dies H ist nicht acid, sondern dehydrierbar, d. h. es verläßt den C mit einem oder beiden seiner Elektronen; diese sind also am C locker gebunden. Am deutlichsten wird dies beim Natriumformiat, welches bekanntlich durch bloßes Erhitzen in  $\text{H}_2$  und Oxalat zerfällt: aus je zwei Formiat-Anionen tritt je ein Proton mit einem Elektron aus, die sich zu  $\text{H}_2$  vereinigen, während die an den beiden C verbliebenen unpaarigen Elektronen sich zur C-C-Bindung des Oxalats paaren. Auch letztere C-C-Bindung ist aber labiler als andere C-C-Bindungen, weil ihr Elektronen-Paar an keinem der C-Atome fest gebunden ist (aus den gleichen Gründen trennt sich auch die C-C-Bindung des Chlorals usw. leicht). Daß die Dehydrierung (auch die unter Wegnahme beider Elektronen zu  $\text{CO}_2$  führende) am Formiat-Anion leichter eintritt als an der freien Ameisensäure, folgt nach Theorie 1) daraus, daß das einfach gebundene O-Atom sein Oktett stärker stabilisieren kann, wenn es nicht durch ein Proton mitbeansprucht ist. — Im übrigen ist dies Beispiel nur ein Einzelfall der allgemeinen Regel, daß ein H am C um so leichter dehydrierbar ist, je mehr „Valenzen“ des gleichen C bereits an O gebunden sind.

Über die Frage des Alternierens der Substituenten-Wirkung vom Atom M zum Atom N geben die Erfahrungen Aufschluß, die von den Verfassern und Mitarbeitern in der Abhandlungsreihe „Synthesen mit Diazo-methan“ mitgeteilt wurden. In der letzten dieser Abhandlungen<sup>6)</sup> wurden die gesamten Befunde über die Reaktion von Aldehyden und Ketonen mit Diazo-methan zu einem „erweiterten Schema“<sup>7)</sup> zusammengefaßt; dabei wurde bereits auf die Wirkung polarer Einflüsse hingewiesen. Nunmehr sei jenes Schema im Lichte der oben genannten Theorie 1) betrachtet.

<sup>5)</sup> F. Arndt u. K. Martius, A. **499**, 239 [1932]: „Je fester in einem Methylen die Elektronen an das C-Atom gebunden sind, um so leichter erfolgt Ablösung eines Protons, d. h. um so acider ist das Methylen.“

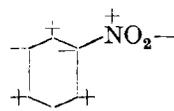
<sup>6)</sup> F. Arndt, J. Amende, W. Ender, Monatsh. Chem. **59**, 202 [1932].

<sup>7)</sup> a. a. O., S. 212.



Sinne der Theorie 1), ausgesprochen positiv, d. h. das mit dem Carbonyl Anteilige Oktett ist „desintegriert“, indem die Cl- bzw. O-Atome als Schlüsselatome wirken. Damit wird dem Oktett des Carbonyl-Kohlenstoffatoms eine Neigung zur Stabilisierung induziert. Einer solchen wirkt aber das Carbonyl-Sauerstoffatom entgegen, welches seinerseits das Kohlenstoff-Oktett sehr stark beansprucht (s. weiter oben). Ein durch solches R beeinflusstes Carbonyl bedeutet daher einen gespannten Zustand, der sich durch „Aufrichtung“ der Carbonyl-Doppelbindung zu entlasten sucht. Wir sprachen hier früher von einer „Neigung zur 4-Bindigkeit“ („horror carbonyli“). Daher zeigen Carbonylverbindungen dieses Typs große Neigung zur Bildung von Hydraten, Alkoholaten, Acetalen, sowie der Anlagerungs-Verbindung  $A_1$ . In letzterer ist zwar das Sauerstoffatom nach wie vor ausschließlich mit dem betrachteten Kohlenstoffatom Anteilig, aber nur noch mit 2 Elektronen, während 2 andere Elektronen des Kohlenstoff-Oktetts mit einem weit weniger elektronen-gierigen Liganden Anteilig geworden sind. Zu den Aldehyden dieses Typs gehört auch *o*-Nitro- und, in geringerem Grade, *p*-Nitro-benzaldehyd, wie aus dem „+ und —“-Schema der Theorie 1) für Nitro-phenyl ersichtlich<sup>10)</sup>.

Der Diazonium-betain-Zustand  $A_1$  ist nun aber nicht stabil; denn da in ihm die Diazogruppe an einem mit 4 Li-ganden verbundenen C-Atom haftet, sind ihre Stickstoffatome auf eine Elektronen-Anordnung festgelegt, wie sie dem (freien) Stickstoff-Molekül— $N \equiv N$ —entspricht. Es wird daher sehr leicht  $N_2$  abgespalten<sup>11)</sup>. Der verbleibende Molekel-Torso B würde aber am endständigen C-Atom eine Oktett-Lücke enthalten und wäre daher noch weniger stabil; doch kann sich diese Oktett-Lücke ausfüllen, und zwar auf 3 verschiedene Weisen: Entweder es wandert das Aldehyd-Wasserstoffatom mit seinem bisher mit dem C Anteiligen Elektronen-Paar (also als Anion!) in die Oktett-Lücke unter gleichzeitiger Rückbildung des Carbonyls: Bildung des Methyl-ketons C<sup>12)</sup>. Oder es tritt die entsprechende anionotrope Wanderung des Radikals R ein unter Bildung des homologen Aldehyds E. Oder endlich, es bleiben beide Wanderungen aus, und die Oktett-Lücke wird dadurch ausgefüllt, daß eines der unverbundenen Elektronen-Paare des Sauerstoffatoms mit dem C-Atom Anteilig wird unter Ringschluß zum Äthylenoxyd D. Welche von den 3 Reaktionen ganz oder überwiegend eintritt, hängt, wie in dem angezogenen „erweiterten Schema“ wiedergegeben, von der Natur des R und z. T. von katalytischen Einflüssen ab. Ist R ausgesprochen positiv (desintegriertes Oktett), so wirkt dies



<sup>10)</sup> Daß in aromatischen Nitroverbindungen die Substitution nicht in *o*- und *p*-, sondern in *m*-Stellung statthat, liegt an der elektrimeren Natur der aromatischen Substitution. Substitution findet dort statt, wo ein Ringatom „Restvalenzen nach außen streckt“, d. h. von den überzähligen Elektronen des Benzolringes ein Elektronen-Paar zeitweilig unverbunden für sich allein besitzt. Es leuchtet ein, daß dies an den mit „—“ bezeichneten Atomen eintreten wird, welche nach Theorie 1) Elektronen konzentrisch anziehen, und nicht an den mit „+“ bezeichneten, an denen eine allgemeine „Elektronen-Flucht“ statthat, vergl. E. u. W. Hückel, Ztschr. Physik **72**, 324 [1931].

<sup>11)</sup> Aus dem gleichen Grunde ist bei Einwirkung von salpêtriger Säure auf einfache aliphatische Amine kein Diazoniumsalz faßbar.

<sup>12)</sup> Im Gegensatz zu dieser anionischen H-Wanderung handelt es sich bei Tautomerie-Umlagerungen, z. B. beim Gleichgewicht zwischen Keto- und Enol-Formen, um Proto-tropie; vergl. F. Arndt u. K. Martius, A. **499**, 252 [1932].

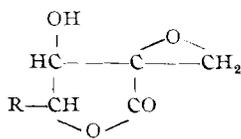
seiner Ablösung als Anion (d. h. unter Mitnahme seines Bindungs-Elektronen-paares) entgegen; auf das Oktett des früheren Carbonyl-Kohlenstoffatoms wirkt solche Natur stabilisierend, und damit wird auch die anionotrope Ablösung von H und die Rückbildung des Carbonyls erschwert. Es ist daher eine Forderung der Theorie 1), daß bei derartigen Aldehyden (Chloral usw.) die Bildung von D Hauptreaktion ist<sup>13)</sup>. Ist dagegen das Oktett von R stabiler (Methyl, Phenyl, Piperonyl), so treten die Wanderungen B→C und B→E ein. Letztere wird durch Hydroxylverbindungen erleichtert, welche allgemein das Auftreten von Ionen begünstigen<sup>6)</sup> und ihnen gleichsam als Vehikel dienen. Bei unsymmetrischen Ketonen tritt anstelle der Reaktion B→C die Möglichkeit der Wanderung eines zweiten, verschiedenen R, und die Theorie fordert bei solcher Auswahl-Möglichkeit, daß dasjenige R vorzugsweise wandert, welches das stabilere Oktett besitzt, d. h. das negativere<sup>14)</sup>. Wie in Abhandl. VII<sup>6)</sup> gezeigt, bestehen Anzeichen dafür, daß bei Auswahl zwischen Wanderung von CCl<sub>3</sub> und CH<sub>3</sub> tatsächlich das letztere wandert.

Der homologe Aldehyd E wird nun nicht als solcher gefaßt, sondern reagiert, als Aldehyd, sofort mit Diazo-methan weiter. Hier verkehrt sich der lenkende Einfluß der Natur von R in sein Gegenteil: Während z. B. *o*-Nitrobenzaldehyd ganz überwiegend nach D Äthylenoxyd liefert, entsteht aus *o*-Nitrophenyl-acetaldehyd ausschließlich Methylketon (*o*-Nitrophenyl-aceton); umgekehrt liefert Piperonal in Abwesenheit von Katalysatoren ausschließlich Acetopiperon, dagegen entsteht aus Piperonyl-acetaldehyd überwiegend Äthylenoxyd. Das von Theorie 1) geforderte Alternieren des Substituenten-Einflusses von Atom zu Atom zeigt sich hier also auf das entschiedenste. Dabei ist zu beachten, daß das in E dazwischengeschobene Glied ein CH<sub>2</sub> ist, also eine Gruppe, an der weder Doppelbindungen, noch unverbundene Elektronen vorkommen. Elektromere Effekte sind also bei der Weiterleitung des Einflusses von R hier ausgeschlossen, und es ist sicher, daß es sich um das Alternieren des induktiven Effektes handelt.

Bei der Reaktion zwischen Aldehyden und substituierten Diazo-methanen, z. B. Diazo-essigester, gelten die gleichen Überlegungen. Sie werden durch das Experiment bestätigt: Aldehyde vom Typus des Benzaldehyds bilden, wie bereits Buchner und Curtius<sup>15)</sup> fanden, mit Diazo-essigester Benzoyl-essigester, während Aldehyde vom Chloral-Typus, wie gemeinsam mit G. Rutz<sup>16)</sup> festgestellt wurde, Äthylenoxyd-carbonsäure-ester liefern.

Wir fassen zusammen: Die chemische Erfahrung, die ja für die Beurteilung einer chemischen Theorie allein ausschlaggebend sein darf, spricht entschieden für Theorie 1). Wie weit sich der induktive Einfluß eines Schlüsselatoms

<sup>13)</sup> Hier sei gelegentlichalber bemerkt, daß das bei der Einwirkung von Diazo-methan auf Ascorbinsäure neben dem normalen Methyläther erhältliche „zweite isomere Methyl-derivat“ (Reichstein u. Mitarb., *Helv. chim. Acta* **17**, 519, Fußn. 1 [1934], Haworth u. Mitarb., *Journ. chem. Soc. London* **1934**, 1557) vermutlich ein Äthylenoxyd der nebenstehenden Formel ist, womit sein l. c. beschriebnes Verhalten in Einklang stünde.



<sup>14)</sup> Dies gilt, wie in der zweitfolgenden Abhandlung (S. 208ff.) gezeigt wird, nicht mehr bei der Ablösung eines R von einem intakten Carbonyl.

<sup>15)</sup> E. Buchner, *Th. Curtius*, *B.* **18**, 2373 [1885].

<sup>16)</sup> s. Dissertat. G. Rutz, Breslau, Universität 1933; vergl. *Monatsh. Chem.* **59**, 207, Fußn. 15 [1932].

erstreckt, der sich in alternierenden Polaritäten der einzelnen Atome einer Kette äußert, ist eine andere, hier nicht zu diskutierende Frage; an anderer Stelle<sup>17)</sup> wurde bereits darauf hingewiesen, daß er mit der Entfernung allmählich abnimmt, und zwar über einfache Bindungen rascher als über mehrfache. Die neben dieser induzierten Polarität noch festzustellende reine Feld-Wirkung eines Schlüsselatoms ist nicht im Sinne der Theorie<sup>2)</sup> zu deuten, d. h. sie leitet sich nicht über das Elektronen-System, sondern durch den Raum fort, klingt daher mit der Entfernung rascher ab als die induzierte Polarität<sup>17)</sup>.

Die Verfasser hielten es für nützlich, einige Fragen, die sich auf die in den angelsächsischen Ländern viel benutzten elektronischen Deutungen organisch-chemischer Reaktionen beziehen, in einer deutschen Zeitschrift zu diskutieren. Die Elektronen-Formeln beruhen in ihren Grundlagen auf den physikalischen Atom-Modellen, aber ihre Weiterentwicklung ist im wesentlichen nach chemischen Gesichtspunkten erfolgt, ebenso wie seinerzeit die Aufstellung der klassischen Strukturformeln, deren heuristische Leistungsfähigkeit durch die Elektronen-Formeln erweitert wird. Die so gewonnenen Vorstellungen scheinen uns, trotz ihres weitgehend formal-heuristischen Charakters, einstweilen für chemische Zwecke fruchtbarer als eine Ignorierung chemischer Erfahrungen zugunsten bestimmter quanten-mechanischer Postulate, wie sie sich z. B. in einer kürzlich erschienenen Abhandlung von Hunter und Samuel<sup>18)</sup> an vielen Stellen findet, und der man auch sonst in der theoretischen Literatur zuweilen begegnet.

Wir verkennen nicht, daß auch diese Formelsprache, wie jede andere, die Gefahr allzu mechanistischer, schematischer Anwendung in sich trägt, und man findet diese auch in der Literatur nicht immer vermieden. Ein unbestreitbarer Vorzug der Elektronen-Formeln ist aber, daß sie die zahlreichen zusammenhanglosen Hilfsbegriffe der klassischen organischen Theorien, wie die Unterscheidung von Haupt- und Nebervalenzen, die „Restfelder“ und „Tendenzen“ aller Art, die Haftfestigkeits- und sonstigen Regeln usw. nicht benötigen und mit wenigen, aus physikalischen Gedankengängen abgeleiteten Axiomen auskommen, dabei aber das immer mehr wachsende Bedürfnis nach verfeinerten Vorstellungen über den Ablauf organischer Reaktionen in recht vollkommener Weise befriedigen. Unabhängig von dem tieferen physikalischen Sinn dessen, was die Oktett-Formeln besagen, stellt die zur „Theorie der induzierten Polaritäten“ entwickelte Sprache der Elektronen-Theorie in Verbindung mit den „Zwischenstufen“-Vorstellungen heute schon ein brauchbares Mittel zum Durchdenken organischer Reaktionen dar, das insbesondere dem Synthetiker viele neue Anregungen vermittelt.

Nachtrag bei der Korrektur: Eine ausführliche zusammenfassende Darstellung des heutigen Standes der Elektronen-Theorie in den angelsächsischen Ländern gibt soeben Christopher K. Ingold (Chem. Rev. **15**, 225 [1934]). Auf diese Arbeit sei hier ausdrücklich hingewiesen. Unsere Ansichten weichen von den dort dargelegten in manchen nicht unwesentlichen Punkten ab.

Eistert.

September-Oktober 1934. Istanbul, Universite Kimya Enstitüsü, Ludwigshafen a. Rh., Hauptlaborat. d. I.-G. Farbenindustrie A.-G.

<sup>17)</sup> F. Arndt, K. Martius, A. **499**, 240 [1932].

<sup>18)</sup> R. F. Hunter, R. Samuel, Journ. chem. Soc. London **1934**, 1180.