

In welcher Weise aus den Primärprodukten XX dann, je nach der Natur der angewandten Carbonyl-Verbindung, homologe Aldehyde, Methylketone, Äthylenoxyde oder Diazoketone und homologe Säuren entstehen, ist früher<sup>43)</sup> ausführlich dargelegt worden. Hier sollte nur gezeigt werden, daß sich mit Hilfe der neuen, physikalisch fundierten Auffassung der Bindungskräfte selbst scheinbar ganz verschiedenartige Reaktionen auf die gleichen einfachen Grundzüge zurückführen lassen.

E. Hückel hat kürzlich<sup>45)</sup> eindringlich auf die Notwendigkeit hingewiesen, den neuen, von der Physik und namentlich der Wellen-Mechanik entwickelten Vorstellungen über das Wesen der Bindung und die Grundlagen des chemischen Geschehens Eingang in die Denkweise des Organikers zu verschaffen. Er wies dabei auch auf die methodischen Schwierigkeiten hin, die der in den Vorstellungen der klassischen Struktur-Lehre befangene Organiker dabei haben müßte. Die vorstehenden Ausführungen sollen deshalb auch zeigen, wie man von der Chemie her durch konkretere Auffassung der Symbole und durch Übergang von den statischen zu dynamischen Formeln (Mesomerie-Prinzip) zu vertieften Vorstellungen kommen kann, die mit den Erkenntnissen der theoretischen Physik harmonieren und einen weiteren Schritt zur erhofften Verständigung und Zusammenarbeit zwischen Chemie und Physik bedeuten können.

Istanbul und Ludwigshafen a. Rh., August/September 1936.

### 433. B. Eistert: Zur Frage der sogenannten „Valenz-Tautomerie“ bei ungesättigten Systemen.

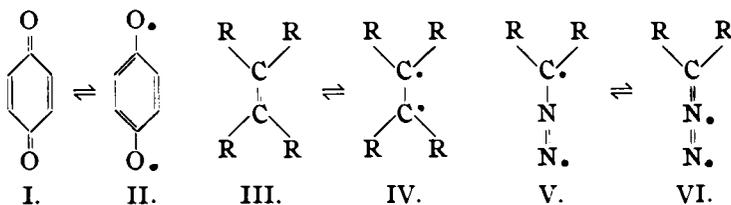
(Eingegangen am 22. September 1936.)

• Zur Erklärung des Verhaltens gewisser Derivate des *p*-Chinons prägte H. Wieland<sup>1)</sup> den Begriff der „Valenz-Tautomerie“. Er nahm an, daß in derartigen Systemen, ja auch schon im *p*-Benzochinon selbst, der durch die übliche Struktur-Formel I wiedergegebene Zustand im Gleichgewicht mit einem bi-radikalischen Zustand II stünde, der mit I „valenz-tautomer“ ist. In der Sprache der Elektronen-Theorie würde das besagen, daß von den im Molekül I als Bindungen vorhandenen Elektronen-Paaren sich eines in zwei Einzel-Elektronen (dargestellt durch je einen Punkt) aufgespalten habe, unter Verlagerung der übrig gebliebenen Bindungen zu einem benzoiden System. E. Weitz<sup>2)</sup> präziserte diese Vorstellung dahin, daß in solchen Fällen nicht ein stoffliches Gleichgewicht zweier Individuen I und II vorliege, sondern einheitliche Moleküle, deren jedes sich, im Sinne des Thieleschen „Valenz-Ausgleichs“, in einem „Zwischenzustand“ zwischen den „Grenzformen“ I und II befinde.

<sup>45)</sup> E. Hückel, *Angew. Chem.* **49**, 543 [1936]; ausführlicher: *Ztschr. Elektrochem.* **42**, 657 [1936].

<sup>1)</sup> B. **53**, 1318 [1920]; **55**, 1806 [1922].

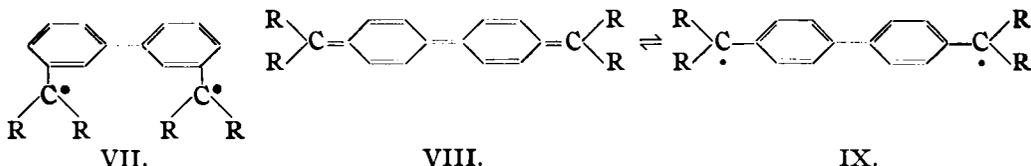
<sup>2)</sup> E. Weitz u. Th. König, B. **55**, 2868 [1922].



In der Folgezeit wurde der Begriff der „Valenz-Tautomerie“ auf zahlreiche andere chinoide Systeme und schließlich auf Doppelbindungs-Gruppen überhaupt übertragen. Nach G. Wittig<sup>3)</sup> beruht die Reaktions-Fähigkeit einer Doppelbindung auf dem Vorhandensein eines (tatsächlichen oder auch nur virtuellen) Gleichgewichtes zwischen der Äthen-Form III und der Äthan-diyI-Form IV. A. Burawoy<sup>4)</sup> kam aus optischen Gründen zu einer ähnlichen Vorstellung. Nach A. Schönberg<sup>5)</sup> soll schließlich die Reaktionsfähigkeit der aliphatischen Diazo-Verbindungen darauf beruhen, daß hier zwei biradikalische Formen V  $\rightleftharpoons$  VI im Gleichgewicht stünden.

Durch die neuere Entwicklung unserer Vorstellungen vom Wesen der chemischen Bindung ist die Frage der „Valenz-Tautomerie“ in ein neues Stadium getreten. Unkompensierte Einzel-Elektronen, wie sie in den Formeln II, IV, V und VI angenommen werden, müssen sich dadurch bemerkbar machen, daß sie dem betr. Molekül Para-Magnetismus verleihen. Eugen Müller<sup>6)</sup> konnte zeigen, daß die magnetische Methode zur Behandlung des Problems grundsätzlich brauchbar ist. Nachdem zunächst an Mono-Radikalen, z. B. dem Tri-biphenyl-methyl, der erwartete Paramagnetismus-Wert gefunden worden war, und sich herausgestellt hatte, daß man auch die Dissoziation hexa-aryl-substituierter Äthane in zwei Mono-Radikale magnetisch messend verfolgen kann, wurde im *m, m'*-Diphenylen-bis-(diphenylmethyl) VII erstmalig ein echtes Kohlenstoff-Biradikal mit den Eigenschaften eines doppelten Triphenyl-methyls gefunden. Dieser Körper, welcher wie das Triphenyl-methyl im festen Zustand dimerisiert ist, gibt orangegelbe Lösungen und ist para-magnetisch.

Liegt also z. B. auch das Tetraphenyl-dimethylen-diphenochinon VIII tatsächlich als valenztautomerer Biradikal IX vor, so müßte es paramagnetisch sein, ist es doch dann das *p*-Analoge des *m*-Biradikals VII.



<sup>3)</sup> G. Wittig u. W. Wiemer, A. **483**, 144 [1930]; vergl. auch G. Hahn: Die homöopolare Bindung (Frankfurt a. M. 1934), S. 13 u. folg., sowie G. Wittig, B. **69**, 471 [1936]. Ferner W. Hückel, Theor. Grundl., 2. Aufl., Bd. I, S. 356, Anm. 2.

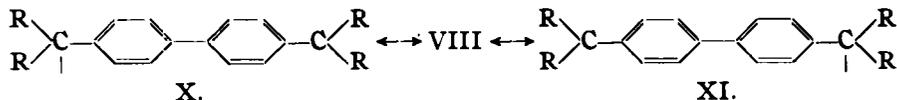
<sup>4)</sup> B. **63**, 3155 [1930]; **64**, 462, 1636 [1931]; **65**, 941, 947 [1932]; Ztschr. physikal. Chem. (A) **164**, 1 [1933]. <sup>5)</sup> A. **483**, 179 [1930].

<sup>6)</sup> E. Müller, I. Müller-Rodloff u. W. Bunge, A. **520**, 235 [1935]; **521**, 89 [1935]; dort weitere Literatur.

Um so überraschender war es, daß sich dieser Körper, für den bei seiner intensiv violetten Farbe und seiner enormen Empfindlichkeit gegen Sauerstoff die „Biradikal-Natur“ sozusagen auf der Hand lag, als diamagnetisch erwies<sup>7)</sup>. Aus seinem umfangreichen Versuchs-Material heraus stellt E. Müller den Satz auf, daß bei „biradikalartigen“ Stoffen stets dann Diamagnetismus auftritt, wenn sich das Bindungs-System zu einem chinoiden ausgleichen kann<sup>8)</sup>. Nun würde die chinoide Formel VIII zwar dem magnetischen Befund gut Rechnung tragen, doch bestünden die Gründe, die bisher zur Bevorzugung der nicht-chinoiden Formel IX geführt hätten, nach wie vor zu recht. Man sähe sich hier offenbar einem neuartigen Phänomen gegenüber. Der magnetische Befund beweise, daß die beiden unpaarigen Elektronen in IX sich „irgendwie kompensierten“, da aber die Kompensation der Spins von zwei Außen-Elektronen zweier Atome definitionsgemäß eine chemische Bindung darstellt, hätte man „eine neue Form von Bindung“ vor sich, die aber „zweifellos nicht einer normalen Atombindung“ entspräche. Für diese neue Bindungsart sei „eine quanten-mechanische Deutung noch unbekannt“.

Im folgenden wird ein Weg zur Deutung dieser Verhältnisse gezeigt, der auf den „elektronen-theoretischen Voraussetzungen“ der voranstehenden Abhandlung<sup>9)</sup> beruht.

Als feststehende Tatsache ergibt sich aus den magnetischen Messungen, daß die beiden, für Farbe und Ungesättigtheit verantwortlichen Elektronen nicht einzeln vorliegen, sondern zu einem Paar zusammengeslossen sind. Schreibt man demnach dieses Elektronenpaar als unverbundenen Strich an eines der beiden Methyl-C-Atome, so erhält man eine Formel X, in welcher das andere Methyl-C-Atom ein Sextett mit einer echten Bindungslücke besitzt:



Schreibt man das unverbundene Elektronenpaar an das andere Methyl-C-Atom, so erhält man eine mit X identische Formel XI. Zwei solche Formelbilder stehen aber miteinander in idealer quanten-mechanischer Resonanz im Sinne von L. Pauling<sup>10)</sup>; sie sind Grenzzustände von Elektronenpaar-Oszillationen, also von Mesomerie<sup>9)</sup>. Die chinoide Formel VIII ist dabei Durchgangsstation der Elektronenpaar-Bewegung. Die beiden Methyl-C-Atome sind, zeitlich gemittelt, im gleichen Zustand; im einzeln betrachteten Zeitpunkt dagegen besteht zwischen ihnen ein polarer Gegensatz, indem etwa in X das linke C-Atom infolge seines unverbundenen Elektronenpaares negativ, das rechte infolge seiner Oktettlücke dagegen positiv ist. Die „neuartige Bindungsform“ ist also ein besonders überzeugender Fall des allgemeingültigen Mesomerie-Prinzips bei ungesättigten Systemen und ist somit weder der Quantentheorie noch der neueren organisch-chemischen Theorie grundsätzlich unbekannt.

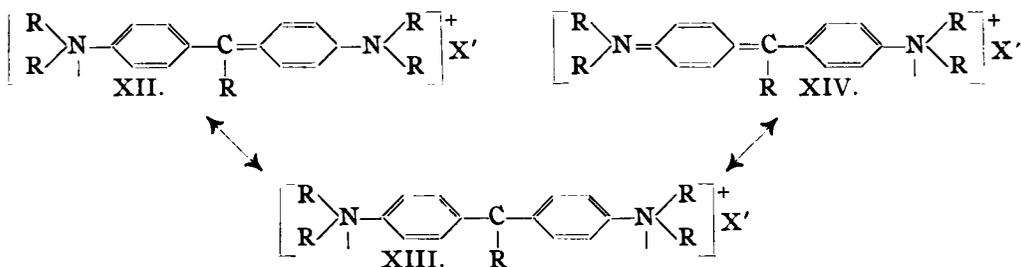
<sup>7)</sup> E. Müller u. I. Müller-Rodloff, A. **517**, 142 [1935].

<sup>8)</sup> E. Müller u. W. Bunge, B. **69**, 2168 [1936] u. folg.

<sup>9)</sup> F. Arndt u. B. Eistert, B. **69**, 2381 [1936].

<sup>10)</sup> Journ. chem. Physics **1**, 362 [1933].

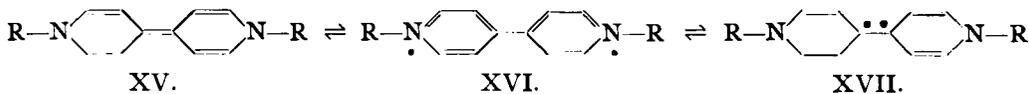
Die farbigen Körper vom Typus der Tetraaryl-chinodimethane VIII rücken damit in die Nähe der Di-(und Tri-)arylmethan-Farbstoffe, deren intensive Farbigkeit nach F. Arndt<sup>11)</sup> ebenfalls auf der Mesomerie zwischen zwei Grenzzuständen beruht, mit einem dritten Zustand als „Durchgangsstation der Elektronenpaar-Bewegung“:



(Die vierten Elektronenpaare der Stickstoff-Atome sind hier stets mitgeschrieben.)

Diese farbigen Kationen unterscheiden sich insofern von den Tetraaryl-chinodimethanen VIII, als bei ersteren die Formel mit der „Lücke“, also dem Sextett an einem C-Atom, die Rolle der „Durchgangsstation“ spielt, während bei letzteren eine solche Formel einen Grenzzustand symbolisiert. Das wesentliche Moment für die Entstehung intensiver K-Banden bei der Lichtabsorption ist aber die Mesomerie an und für sich und nicht der Umstand, ob ein chinoides oder ein benzoides System oder beide gleichzeitig in einer elektrischen Grenzformel auftreten. Man sieht übrigens, daß die Mesomerie der exaktere Ausdruck für die „konjugierten Systeme“ („K-Chromophore“) von Hantzsch-Burawoy<sup>4)</sup> und W. König<sup>11a)</sup> ist, wie andererseits die „koordinative Lücke“ der Bonner Schule<sup>12)</sup> in der Formel der „Durchgangsstation“ XIII bzw. in denen der Grenzzustände X und XI zur Darstellung kommt.

Ein anderes, viel diskutiertes Beispiel für „Valenz-Tautomerie“ sind die *N, N'*-disubstituierten Dipyridyle XV, für welche Weitz<sup>2)</sup> die valenztautomere Formel eines „Dipyridinium-Biradikals“ XVI aufgestellt hat (das vierte Elektronenpaar der Stickstoffatome ist in den Formeln XV und XVII wie bei Weitz nicht mitgeschrieben):



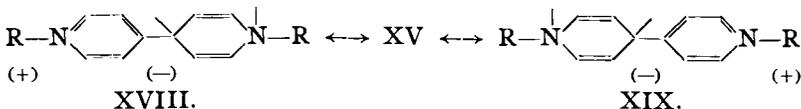
Vom Standpunkt der Elektronen-Theorie ist die, auf der strukturell-chemischen Vorstellung des „5-wertig Werdens“ des Stickstoff-Atoms bei der Salzbildung beruhende Formel XVI unmöglich, da sie den Stickstoff-

<sup>11)</sup> s. Referat B. Eistert, *Angew. Chem.* **49**, 33 [1936]; vergl. auch C. R. Bury, *Journ. Amer. chem. Soc.* **57**, 2115 [1935]. Frühere Ansichten von E. Weitz (a. a. O.) und W. Madelung (*Ztschr. Elektrochem.* **37**, 212 [1931]) sahen den Grund der Farbigkeit zwar auch in der Verschiebbarkeit von Elektronen, aber nicht in der von Elektronen-Paaren.

<sup>11a)</sup> W. König u. Mitarb., *B.* **67**, 1274 [1934].

<sup>12)</sup> s. R. Wizinger: *Organische Farbstoffe* (Berlin und Bonn 1933).

Atomen Nonetts zuerteilt<sup>13)</sup>. E. Weitz hat daneben noch die Formel XVII als gleichberechtigten Ausdruck aufgestellt. Diese wäre formal richtig, kann aber auch nicht den Tatsachen entsprechen, da der Körper nach E. Müllers Messungen ebenfalls dia-magnetisch ist<sup>14)</sup>. Auch hier liegt also keine „Valenz-Tautomerie“ vor, sondern es kommt nur Mesomerie in Betracht, vermutlich entspr. den Formeln XVIII  $\longleftrightarrow$  XIX (mit vollständigen *N*-Oktetts geschrieben):



Auch hier besitzen die Grenzzustände zwitter-ionischen Charakter, der durch die +- und —-Zeichen angedeutet ist. Die Farbe (nur gelborange) und die sonstigen Eigenschaften der Körper scheinen mit dieser Mesomerie-Auffassung in Einklang zu stehen.

Da man die vorstehenden Fälle vermeintlicher „Valenz-Tautomerie“ auf das allgemeingültige Mesomerie-Prinzip zurückführen kann, erhebt sich die Frage, ob man den Begriff der Valenz-Tautomerie, den man allerdings mit Burawoy<sup>4)</sup> besser durch den Ausdruck „Elektronen-Isomerie“ ersetzt, überhaupt noch weiter benötigt. Zur Erklärung von Reaktionsabläufen benötigt man ihn jedenfalls im allgemeinen nicht<sup>9)</sup>. Das Fehlen von Para-Magnetismus beim Diphenyl-diazomethan<sup>15)</sup> steht in Einklang mit unserer Mesomerie-Auffassung der aliphatischen Diazo-Verbindungen<sup>16)</sup>. Auch die Dien-Synthesen dürften auf Ionen-Reaktionen, ermöglicht durch mesomere Vorgänge in den Reaktionspartnern, zurückzuführen sein<sup>16a)</sup>, und nicht auf Aneinanderlagerung von Diyl-Formen der Komponenten. Nach O. Schmidt<sup>17)</sup> liefert zwar die Vorstellung der „Entkopplung der B-Elektronen“, die ja der physikalische Ausdruck für die Valenz-Tautomerie ist, einen brauchbaren Ansatz zur Berechnung von Spaltungsreaktionen; auf die Realität einer solchen Entkopplung muß daraus aber m. E. nicht zwingend geschlossen werden. A. Burawoy<sup>4)</sup> führt die von den intensiven K-Banden verschiedenen, weniger intensiven R-Banden der Lichtabsorption auf die elektronen-isomeren Biradikal-Zustände zurück. Diese Formen wären nach Burawoy aber nur zu höchstens 2% im Gleichgewicht vorhanden. Dies ist gleichzeitig leider auch die bisherige Fehlergrenze der magnetischen Messungen<sup>6)</sup>. Bis man über den Umfang und die tatsächliche Bedeutung der Elektronen-Isomerie in Doppelbindungs-Gruppen klarer sehen kann, wird man also noch weiteres experimentelles Material abwarten müssen.

<sup>13)</sup> Die metallische Phase der neutralen Ammonium-Gruppe ist nur in Legierung, z. B. mit Quecksilber, oder in Lösungen in flüssigem Ammoniak u. dergl. bekannt, wo das neunte Außen-Elektron die Rolle des „Elektronengases“ spielt.

<sup>14)</sup> E. Müller u. W. Wiesemann, B. **69**, 2158 [1936].

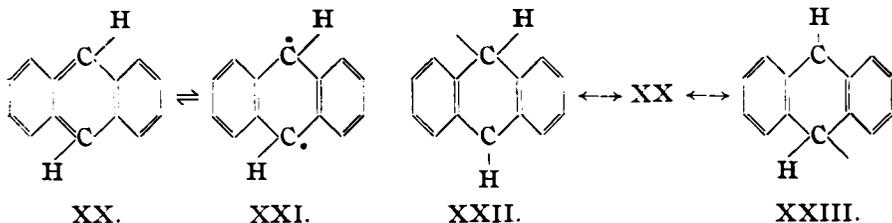
<sup>15)</sup> E. Müller u. I. Müller-Rodloff, A. **517**, 147 [1935].

<sup>16)</sup> F. Arndt u. B. Eistert, B. **68**, 196, Fußn. 8 [1935]; siehe H. Boersch, Monatsh. Chem. **65**, 335 [1935].

<sup>16a)</sup> vergl. A. Wassermann, Journ. chem. Soc. London **1936**, 432.

<sup>17)</sup> B. **69**, 1855 [1936].

Das gleiche gilt auch von den aromatischen Systemen. E. Clar<sup>18)</sup> vertritt, besonders für kondensierte aromatische Systeme, die Ansicht, daß sie in „Diyli-Zuständen“ (XXI) reagierten und daß darauf auch ihre Lichtabsorption beruhe:



Auch diese Körper sind dia-magnetisch<sup>19)</sup>. Man wird daher auch hier bei den aromatischen Systemen an Mesomerie denken dürfen. E. Clar zieht u. a. die Möglichkeit in Betracht, daß die beiden „radikalischen“ Elektronen eine gemeinsame „Molekülbahn“ beschreiben. Diese Auffassung kommt der Mesomerie-Vorstellung schon sehr nahe. Das durch die Formeln  $XXII \leftrightarrow XX \leftrightarrow XXIII$  wiedergegebene Mesomerie-Bild des Anthracens findet in den Vorstellungen Paulings über das Benzol und Naphthalin<sup>10)</sup> und die Benzol-Substitutionsprodukte<sup>20)</sup> eine Stütze.

Die vorstehenden Auffassungen über das Problem: „Valenz-Tautomerie“ oder „Mesomerie“? wurden bereits öfters mit Fachgenossen diskutiert. Zuletzt wurden sie im Rahmen eines Kolloquiums über „Konstitution und Farbe“ mit den HHrn. R. Kuhn, F. Arndt, R. Wizinger und anderen<sup>21)</sup> vertreten. Nächst den genannten HHrn., vor allem seinem Lehrer F. Arndt, ist der Verfasser Hrn. Dr. W. Franke (Ludwigshafen-Heidelberg) für zahlreiche anregende Diskussionen zu Dank verpflichtet.

Ludwigshafen a. Rh., September 1936.

<sup>18)</sup> B. **69**, 607 [1936]; dort Nachweis früherer Literatur.

<sup>19)</sup> E. Müller u. I. Müller-Rodloff, A. **517**, 145 [1935].

<sup>20)</sup> L. Pauling u. G. W. Wheland, Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 2086 [1935].

<sup>21)</sup> am 1. August 1936.