

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

71. Jahrg. Nr. 6. — Abteilung A (Vereinsnachrichten), S. 129–157 — 8. Juni

G. B. Bonino: Organische Chemie und Symmetrie.

[Zusammenfassend. Vortrag, gehalten in d. besond. Sitzung d. Deutschen Chemischen Gesellschaft am 7. Mai 1938.]

(Eingegangen am 6. Mai 1938.)

Die wirklich außergewöhnlichen Erfolge, die seit vielen Jahrzehnten die Bemühungen der Forscher der organischen Chemie krönen, haben die Theoretiker der Chemie dazu angeregt, den doktrinären Gehalt unserer Wissenschaft — mit kritischem Geist — zu analysieren. In den letzten zehn Jahren ist von verschiedenen Seiten, neben sehr interessanten sich zur modernen Physik¹⁾ orientierenden theoretischen Forschungen, auch Kritik an der Denkweise der Forscher der organischen Chemie geübt worden; eine Kritik, die auch seitens weltberühmter Chemiker manchmal radikale und lebhaftere Form angenommen hat²⁾).

Die Idee der sogenannten „chemischen Bindung“ ist von einigen modernen Autoren gründlich kritisiert worden, die eine völlige Umgestaltung der Auffassungs- und Darstellungsweise der Ergebnisse in der organischen Chemie fordern. Es ist daher selbstverständlich, daß wir als Organiker, die wir den ganzen heuristischen Inhalt unserer Doktrinen zu beurteilen verstehen, die schädlichen Folgen fürchten, die eine radikale Lostrennung von der klassischen Denkungsart — wenn sie möglich wäre — hervorrufen könnte.

Jede Bemühung, den wahren und tiefen Sinn der traditionellen Doktrinen zu erfassen, sollte daher auf eine Untersuchung abzielen, inwieweit diese in dem allgemeinen Studium des Problems den ersten Schritt zu einer recht annehmbaren Näherung darstellen.

Ich glaube, daß die Umgestaltung der Welt der theoretischen organischen Chemie nicht nötig ist, und daß es dagegen folgerichtiger wäre, eine Verfeinerung der Methoden zu erstreben, um neue Approximationen zu erhalten.

¹⁾ s. z. B. Heitler, „Quantentheorie u. Homöopolare Chemische Bindung“, Leipzig 1934; van Vleck u. Sherman, „Quantum Theory of Valence“ (Rev. mod. Physics 7, 169 [1935]).

²⁾ Urbain, „La coordination des atomes dans la molécule et la symbolique chimique“, Paris 1933.

³⁾ Miolati u. Semerano, „Contributi alla conoscenza dei composti organici“, Mem. Classe Scienze fisich. mat. nat. R. Accad. Italia VIII, 215 [1937].

Andererseits regen uns die große Umwandlung und die Fortschritte der physikalischen Denkweise in den letzten 15 Jahren an, die Mittel der modernen Physik für den Organiker nutzbar zu machen.

Ein großer Theoretiker der modernen Physik, Dirac, sprach schon vor beinahe 10 Jahren folgendes aus⁴⁾: „Die grundlegenden physikalischen Gesetze für eine mathematische Theorie eines großen Teiles der Physik und der ganzen Chemie sind heute vollkommen bekannt; die Schwierigkeit liegt nur darin, daß die exakte Anwendung der Gesetze infolge ihrer Kompliziertheit zu unlösbaren Gleichungen führt.“

In der besonderen Frage des Kohlenstoffatoms wird die Annahme direkter und geteilter Bindungen in der organischen Chemie besonders scharf kritisiert. Man möchte die organische Chemie in die Richtung der Wernerschen Auffassung lenken, indem man sie als „koordinative“ Chemie betrachtet. Die schematische Idee der Verteilung der Valenz des Kohlenstoffatoms in vier Bindungen hat aber schon vor beinahe 60 Jahren die Bedenken verschiedener bekannter Forscher der organischen Chemie hervorgerufen. So hat Claus im Jahre 1881 die oben erwähnte Hypothese als ungenügend und unbegründet erklärt. Ich zitiere dessen Worte⁵⁾, weil sie von suggestiver Gegenwartsnähe sind und die modernen Anschauungen widerspiegeln können, die sich erst seit wenigen Jahren mit Hilfe der „Quantenmechanik“ und der „Gruppentheorie“ praktisch beweisen ließen:

„Wenn nun ein mehrwertiges Atom mit mehreren andern Atomen, oder um hier nur den einfachsten Fall zu betrachten, mit mehreren einwertigen Elementaratomem sich chemisch verbunden hat, so können wir uns das allerdings am einfachsten so erklären, daß die Anziehungskraft des ersteren in einzelnen Teilen, ich nenne sie Funktionsteile, wirkt. Diese Funktionsteile sind aber nicht etwa a priori gegeben und ihren Größenbeziehungen nach von vornherein fixiert, sondern sie sind für jeden einzelnen Fall erst gebildet, in verschiedenen Fällen verschieden, und erst durch die Natur der gebundenen Atome in ihren Größenverhältnissen bestimmt.“

und ferner:

„... daß die Annahme von Valenzen, als in den mehrwertigen Atomen präexistierender, ihrer Wirkungsgröße nach bestimmter Anziehungseinheiten eine ebenso unbegründete, wie unnatürliche Hypothese ist.“

Werner versuchte später⁶⁾, diesen Begriff praktisch anzuwenden, aber er konnte seinerzeit einen der wesentlichen Punkte des Problems noch nicht in Betracht ziehen, obwohl dieser von den Forschern der organischen Chemie schon implicite geahnt wurde, nämlich die grundlegende Bedeutung der Symmetrie bei der Valenzverteilung eines Atoms im Raume.

Nach Werner verteilt sich die Affinität eines Atoms auf die Oberfläche einer Kugel, wobei das Atom selbst im Zentrum steht: diese Auffassung wurde von dem elektrostatischen Begriff des kugelsymmetrischen Potentials inspiriert. In der praktischen Anwendung auf die organische Chemie mußte sich aber Werner in eine Reihe willkürlicher Hypothesen

⁴⁾ Proceed. Roy. Soc. London (A) **123**, 714 [1929].

⁵⁾ B. **14**, 432 [1881].

⁶⁾ Vjschr. naturforsch. Ges. Zürich **36**, 129 [1891].

verirren, so daß seine Idee auf diesem Gebiet den größten Teil ihres heuristischen Wertes verlor.

Werner konnte damals die Beziehungen zwischen Symmetrie und organischer Chemie nicht klarlegen, da ihm zwei grundlegende Prinzipien fehlten, die erst ein Vierteljahrhundert später bekannt wurden: Das Pauli-Prinzip und der Grundsatz der Invarianz der Schrödingerschen Gleichung in Bezug auf die Molekularsymmetrie-Operationen. In den letzten Jahren hat eine besonders von Hund, Mulliken, Hückel, van Vleck u. a.⁷⁾ ausgearbeitete quantenmechanische Theorie der mehratomigen Moleküle eine Richtigstellung und Ergänzung der von Claus und Werner erwähnten Ideen im Gebiet der organischen Moleküle erlaubt.

Im wesentlichen enthalten die Grundideen der organischen Strukturlehre ein Auswahlprinzip, welches von den organischen Chemikern auf glückliche Weise erfaßt wurde, indem sie die Sprache der Tatsachen auf das beste verstanden.

Heute ist es ein großes Problem, dieses Prinzip, welches eine Auswahl unter den unendlichen denkbaren Kombinationen zu treffen gestattet und das in der klassischen Chemie nur formal und einseitig erscheinen kann, zu verallgemeinern. Die Quantenmechanik legt uns nun ein weiteres Beschränkungsprinzip in der Chemie durch eine Betrachtung der Symmetriecharaktere nahe.

Ich möchte diesen Begriff durch einige einfache Beispiele erläutern:

Beschränken wir uns etwa auf die Überlegung, wie ein zentrales Kohlenstoffatom vier Wasserstoffatome „koordinieren“ kann, um Methan zu bilden. Wenn wir eine bestimmte molekulare Konfiguration in Betracht ziehen, kann sich bei einem Molekül, wie dem des Methans, die vollständige molekulare Wellenfunktion von der Gesamtheit der partiellen molekularen Wellenfunktionen Ψ_j ableiten, die nur gewissen Typen entsprechen, welche von der Symmetrie des Kernskeletons der Moleküle abhängen. Mit anderen Worten, man erhält die verschiedenen molekularen Quantenniveaus in Näherung der nullten Ordnung durch Ausdrücke folgender Art:

$$\Psi_i = \Psi_{(c)}(\Gamma_j) + \sum_k \alpha_{jk} \Psi_{jk}.$$

Die Bedeutung der Funktionen $\Psi(\Gamma_j)$ ist folgende⁸⁾. Die totale Wellenfunktion des Kohlenstoffatoms in einem Kräftefeld bestimmter Symmetrie spaltet sich in eine gewisse Anzahl von Funktionen $\Psi(\Gamma_j)$, von denen eine jede einer der irreduziblen Darstellungen Γ_j der Molekularsymmetriegruppe entspricht. Um eine Molekularfunktion zu bilden, muß man nun, der Gleichung zufolge, eine dieser Funktionen $\Psi(\Gamma_j)$ des Kohlenstoffatoms zu einer linearen Kombination $\sum \alpha_{jk} \Gamma_{jk}$ der Wellenfunktionen der Wasserstoffatome addieren. Auch diese linearen Kombinationen müssen denselben irreduziblen Darstellungen der Symmetriegruppe S des Moleküls entsprechen.

Daher wird man, um ein zentrales Kohlenstoffatom mit 4 Wasserstoffatomen nach einer gegebenen Symmetrie zu „koordinieren“, zunächst die

⁷⁾ Mulliken, *Physic. Rev.* [2] **43**, 279 [1933].

⁸⁾ s. z. B. Bethe, *Ann. Physik* [5] **3**, 133 [1929]; van Vleck, *Journ. chem. Physics* **3**, 803 [1935].

verschiedenen Funktionen berechnen müssen, in die sich die gesamte Eigenfunktion des Kohlenstoffatoms in der Symmetrie des Eigenfeldes der 4 Wasserstoffatome spalten kann. Nachher muß man zusehen, welche linearen Kombinationen der Funktionen der Wasserstoffatome ($\sum \alpha_{jk} \Psi_{jk}$) der Funktion des Kohlenstoffatoms $\Psi(\Gamma_{jk})$ entsprechen können. Jeder der so gebildeten Molekularfunktionen Ψ_i kann man infolge des Paulischen Prinzips nur zwei Elektronen zuordnen. Nur jene Symmetrie, die es erlaubt, alle Elektronen zu verteilen, wird für das Methanmolekül möglich sein.

Koordinieren wir das Kohlenstoffatom im Methanmolekül mit 4 Wasserstoffatomen nach der ebenen tetragonalen Symmetrie, wie es in Tafel 1 dargestellt ist, so kommen auf den Kohlenstoff 4 und auf die 4 Wasserstoffe je 1 Elektron, im ganzen also 8 Elektronen. Die ebene tetragonale Symmetrie kann aber nur 6 Elektronen verteilen; es wird also so nicht möglich sein, das Methanmolekül aufzubauen.

Tafel 1. I. Hypothese „ebenes Methan mit D_{4h} -Symmetrie“.

Symmetrieoperationen *): E, $2C_4$, C_2 , $2C'$, $2C''$, i, $2S_4$, σ_h , $2\sigma'$, $2\sigma''$.				
Irreduzible Darstellungen Γ_j : A_{1g} , A_{2g} , B_{1g} , B_{2g} , E_g , A_{1u} , A_{2u} , B_{1u} , B_{2u} , E_u .				
Mögliche Typen von $\Psi(\Gamma_j)$ für C-Atom ..	A_{1g}	—	A_{2u}	E_u (doppelt)
Typen von $\sum \alpha_{jk} \Psi_{jk}$ für die Gesamtheit der 4 H-Atome	A_{1g}	B_{1g}	—	E_u (doppelt)
Nr. der verteilten Elektronen (nach Paulis Prinzip)	2			2×2 total = 6

*) E = Identität; C_x = Drehung um die x-Achse; σ = Spiegelebene; i = Inversion; S = Spiegelachsen.

Prüfen wir nun die Hypothese einer Symmetrie der tetragonalen Pyramide. Aus der Tafel 2 ersieht man, daß es auch da nicht möglich ist, das Methanmolekül aufzubauen, weil man nur 6 Elektronen verteilen kann.


Tafel 2. II. Hypothese „pyramidales Methan mit C_{4v} -Symmetrie“.

Symmetrieoperationen *): E, $2C_4$, C_2 , $2\sigma_v$, $2\sigma_d$.				
Irreduzible Darstellungen Γ_j : A_1 , A_2 , B_1 , B_2 , E (doppelt).				
Mögliche Typen von $\Psi(\Gamma_j)$ für C-Atom	A_1	A_1	—	E (doppelt)
Typen von $\sum \alpha_{jk} \Psi_{jk}$ für die Gesamtheit der 4 H-Atome	A_1	—	B_1	E (doppelt)
Nr. der verteilten Elektronen (nach Paulis Prinzip)	2	—	—	2×2 total = 6

*) E = Identität; C_x = Drehung um die x-Achse; σ = Spiegelebene.

Versuchen wir es nun mit der Tetraeder-Symmetrie.

Tafel 3. III. Hypothese „tetraedrisches Methan mit T_d -Symmetrie“.

Symmetrieeoperationen*): E, $3C_2$, $6S_6$, $6\sigma_d$, $8C_3$.					
Irreduzible Darstellungen Γ_j : A_1 , A_2 , E (doppelt), T_1 (dreifach), T_2 (dreifach).					
Mögliche Typen von $\Psi(\Gamma_j)$ für C-Atom	A_1	E (doppelt)	T_2 (dreifach)	T_2 (dreifach)	
Typen von $\Sigma\alpha_{jk}\Psi_{jk}$ für die Gesamtheit der 4 H-Atome ..	A_1	—	T_2 (dreifach)	—	
Nr. der verteilten Elektronen (nach Paulis Prinzip) ..	2	—	2×3	—	

*) E = Identität; C_x = Drehung um die x-Achse; σ = Spiegelebene; S = Spiegelachse.

Hier ist es also möglich, ein Kohlenstoffatom mit vier Wasserstoffatomen zu „koordinieren“, indem man alle 8 Elektronen verteilt. Deswegen wird das Methan Tetraeder-Symmetrie besitzen, aber es wird keine ebene oder pyramidale tetragonale Molekularsymmetrie haben können. Die moderne Physik formuliert so ein Auswahlprinzip von viel größerer theoretischer Tragweite, als es der klassischen Theorie von Kekulé möglich war.

Man gelangt zu diesem Ergebnis, ohne die Frage nach der Verteilung der Valenzen des Kohlenstoffatoms überhaupt zu berühren und ohne „direkte“, unveränderliche Bindungen voraussetzen zu müssen. Die Verteilung der Valenzen um das Kohlenstoffatom hängt, abgesehen von Zahl und Qualität der Elektroneneigenfunktionen des Kohlenstoffatoms, noch von der Symmetrie des intermolekularen Feldes ab.

Deswegen erscheint diese Art, die Moleküle als Koordinationsverbindungen aufzufassen, durchaus zufriedenstellend, aber sie zeigt uns, daß die einfache Wernersche Vorstellung nicht ausreichend ist, um die organischen Moleküle als „Koordinations“-Verbindungen aufzubauen, da ihr der vollständige Begriff der Symmetrie im Sinne der modernen Quantenmechanik fehlt.

So sehen wir auch, daß die von den Klassikern der organischen Chemie gebräuchliche Art, die Dinge schematisch darzustellen, gewöhnlich mit dem quantenmechanischen Begriff der Koordination nicht im Widerspruch steht. Die Theorie der Klassiker der organischen Chemie stellt eine erste Näherung, die oben erwähnte quantenmechanische Methode eine zweite und bessere Näherung dar. Ich möchte sagen, daß die Darstellungsmethode der organischen Chemie gegenüber der quantenmechanischen „Koordination“ eine Näherung ist, die jener entspricht, welche die geometrische Optik gegenüber der elektromagnetischen Optik bildet. Ebenso wie für einen Konstrukteur von Mikroskopen und Fernrohren in der Praxis die geometrische Optik für eine große Zahl von Problemen genügt, wird dem praktischen Chemiker für viele Probleme die klassische Struktur der „direkten“, unabhängigen Bindungen genügen.

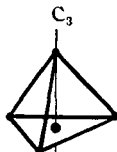
Der Gegensatz, den einige Autoren zwischen der alten organischen Struktur und der Wernerschen Koordination zu finden glaubten, kommt daher, daß sie sich noch nicht darüber klar werden konnten, daß die beiden Theorien zwei verschiedene Seiten derselben Sache darstellten.

Wir brauchen daher noch keine Revolution in der Denkart der organischen Chemie heraufzubeschwören: wir müssen vielmehr den hohen Geist der Klassiker der organischen Chemie bewundern, die intuitiv die grundlegende Wichtigkeit der Symmetrie zu einer Zeit klar erfaßt haben, als man noch weit davon entfernt war, eine physikalische Rechtfertigung dieser Begriffe geben zu können. Man könnte sich allerdings noch fragen: ist es nicht wenigstens in einigen Fällen möglich, das Kohlenstoffatom nach nicht-tetraedrischen Symmetrien zu „koordinieren“?

Die Theorie bietet durchaus die Möglichkeit, die Elektronen-Eigenfunktionen des Kohlenstoffatoms mit jenen der Substituenten auch nach der Symmetrie der dreieckigen Pyramide zu verbinden.

Tafel 4. IV. Hypothese CH_3X -Molekeltyp mit C_{3v} -Symmetrie.

Symmetrieoperationen*): E ; 2C_3 ; $3\sigma_v$			
Irreduzible Darstellungen Γ_j : A_1 , A_2 , E (doppelt)			
Mögliche Typen von $\psi(\Gamma_j)$ für C-Atom	A_1	A_1	E (doppelt)
Typen von $\Sigma\alpha_{jk}\psi_{jk}$ für die Gesamtheit der 4 H-Atome	A_1	A_1	E (doppelt)
Nr. der verteilten Elektronen (auch nach Paulis Prinzip) ..	2	2	2×2



total = 8

*) E = Identität; C_x = Drehung um die x -Achse; σ = Spiegelebene.

Wie aus der Tafel 4 hervorgeht, kann man auch hier wie bei der tetraedrischen Symmetrie alle 8 Elektronen unterbringen. Drei Wasserstoffatome stünden in den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks, in dessen Mittelpunkt sich das Kohlenstoffatom befände. Die Richtung der „Bindung“ $\text{C}-\text{X}$ (s. Figur d. Tafel 4) würde dann zur Fläche des Dreiecks senkrecht stehen. Einen solchen Aufbau kann man jedoch weder beim Methan noch bei irgendeiner Verbindung der Gattung CX_4 annehmen. Er ist dagegen denkbar in Fällen, in denen sich eine der vier Valenzen des Kohlenstoffatoms (in chemischer Hinsicht) von den übrigen drei unterscheidet. Das würde zum Beispiel beim Benzol und den aromatischen Kernen zutreffen, wo der oben erwähnte Aufbau die Komplanarität der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome in den aromatischen Ringen vorauszusehen erlaubt, die heute durch spektroskopische Versuche bestätigt wird.

Aber aus dieser modernen Entwicklung der Valenz- und Strukturtheorie der mehratomigen Moleküle ersieht man mit großer Eindringlichkeit, wie wichtig der Symmetriebegriff ist, das heißt die Notwendigkeit, die Symmetrie der Moleküle als physikalische Tatsache für ein tieferes Studium der organischen Moleküle sicher erkennen zu können.

Die Kenntniss der Molekularsymmetrie und der verschiedenen irreduziblen Darstellungen der betreffenden Gruppe ist wichtig, um Zahl, Ent-

artung und die Auswahlregeln der verschiedenen Zustände, den Zustand der Dissoziationsprodukte der Moleküle usw. zu bestimmen. Diese Kenntnis kann uns zu einer ganzen Reihe von Schlußfolgerungen führen, die in der nächsten Zukunft in der organischen Chemie für das kinetische Studium der chemischen Reaktionen von allergrößtem Interesse sein werden.

Die moderne physikalische Chemie weist uns verschiedene Wege, um zu einer experimentellen Kenntnis der Molekularsymmetrie zu gelangen, wie z. B. Debye vor kurzem in seinem weltberühmten Nobel-Vortrag zusammenfassend gezeigt hat.

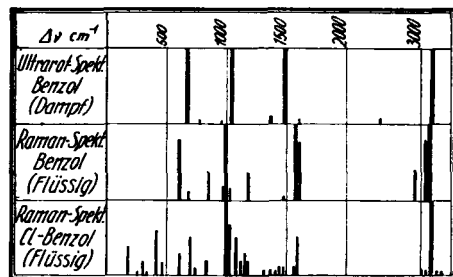
Ich möchte jetzt nur über die Ramanschen und ultraroten Molekularspektren einige Worte sagen, weil dies gerade mit neueren Forschungen über die Molekularsymmetrie zusammenhängt, die von mir und meinen Mitarbeitern in Bologna ausgeführt wurden.

Es war ein großes Verdienst von Placzek⁹⁾, auf die große Wichtigkeit der Molekularsymmetrie aufmerksam gemacht zu haben, indem er, ohne das dynamische Problem lösen zu müssen, die Zahl der Grundschwingungen eines Moleküls, die Eigentümlichkeiten ihrer Aktivität im ultraroten Spektrum und die Charakteristik der Aktivität und Polarisation beim Raman-Effekt bestimmte.

Die Übereinstimmung der auf diese Weise gemachten Voraussagen mit den experimentellen Ergebnissen im ultraroten und Raman-Spektrum erlaubt es, für ein gegebenes Molekül eine Auswahl zwischen den verschiedenen denkbaren Symmetrien zu treffen.

Wenn z. B. ein Molekül ein Symmetriezentrum zuläßt, so sind die Molekularschwingungen, die dieses Zentrum beibehalten, im Raman-Effekt aktiv, während sie umgekehrt im ultraroten Spektrum inaktiv sind. Somit wird in einem Molekül mit Symmetriezentrum die Zahl der Raman-Linien und der ultraroten Banden geringer sein, als wenn ein Symmetriezentrum fehlt.

Für das nicht substituierte Benzolmolekül konnte auf diese Weise hexagonale D_{6h} -Symmetrie mit Symmetriezentrum nachgewiesen werden¹⁰⁾. In der Abbild. 1 sieht man die Raman-Spektren des Benzols im gasförmigen und die des Chlorbenzols im flüssigen Zustande: die Substitution eines Wasserstoffs durch ein Chloratom im aromatischen Benzolkern stört die D_{6h} -Symmetrie und eliminiert das Symmetriezentrum. Im Spektrum des Chlorbenzols sieht man eine bedeutend größere Anzahl von Raman-Linien als in dem des gasförmigen Benzols. Mit meinem Mitarbeiter, Prof. Dr. Manzoni Ansidei, habe ich in Bologna einige Untersuchungen über die Symmetrie des Naphthalins,

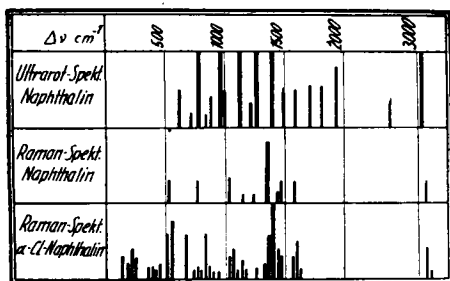


Abbild. 1.

⁹⁾ s. Placzek-Rayleigh, „Streuung u. Raman-Effekt“, Leipzig 1934; Wigner, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. 1930, 133; Tisza, Ztschr. Physik 82, 48 [1933].

¹⁰⁾ Angus u. Mitarbb., Journ. chem. Soc. London 1936, 987; Kohlrausch, Physik. Ztschr. 37, 58 [1936].

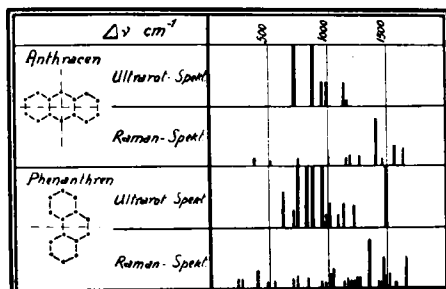
des Anthracens und des Phenanthrens ausgeführt (Abbild. 2). Beim Naphthalin¹¹⁾ findet man, wie schon Kohlrausch¹²⁾ hervorgehoben hatte,



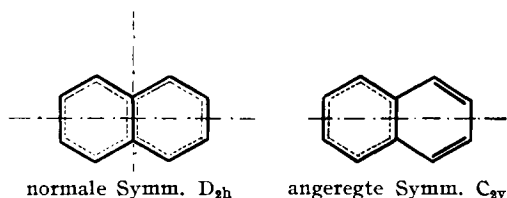
Abbild. 2.

auch eine kleine Anzahl von Raman-Linien, die nicht die nötige Übereinstimmung mit den ultraroten zeigen; daher muß man auch im Naphthalinmolekül ein Symmetriezentrum annehmen, welches z. B. in den monosubstituierten Naphthalinen¹³⁾ verschwindet. So sehen wir, daß das Monochlornaphthalin, da es kein Symmetriezentrum hat, eine weit höhere Zahl von Raman-Linien zeigt als das nicht substituierte Naphthalin.

Das Anthracen¹⁴⁾, das ein Symmetriezentrum besitzt (Symm. D_{2h}), zeigt eine geringe Anzahl von Raman-Linien, die im ultraroten Spektrum nicht die gesuchte Übereinstimmung finden. Das Phenanthren dagegen, dessen Molekül einer C_{2v} -Symmetrie entspricht und daher kein Symmetriezentrum besitzt, zeigt eine viel größere Anzahl von Raman-Linien als das Anthracen und eine bessere Übereinstimmung der Raman-Linien mit den ultraroten Absorptionsmaxima, wie es die Theorie verlangt. Man müßte also einen disymmetrischen Aufbau im Grundniveau des Naphthalinmoleküls ausschließen. Einige Untersuchungen jedoch, die ich im vorigem Jahr ausführte und wobei ich quantenmechanische Berechnungen benützte¹¹⁾,



Abbild. 3.



Abbild. 4.

die denjenigen der sogenannten zweiten Hückelschen Methode analog waren, haben gezeigt, daß der Aufbau des Naphthalins mit C_{2v} -Symmetrie, entsprechend dem Modell von Wilstätter und Waser¹⁵⁾, dem ersten erregten Niveau des Naphthalinmoleküls entsprechen könnte, wenn man annimmt, daß die

¹¹⁾ Bonino, Gazz. chim. Ital. **66**, 827 [1936].

¹²⁾ B. **68**, 893 [1935].

¹³⁾ Manzoni Ansidei, Ric. scient. Progr. tecn. Econ. naz. [2] **7**, I. 641 [1936]; Gazz. chim. Ital. **67**, 790 [1937].

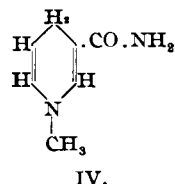
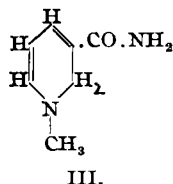
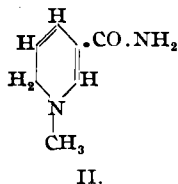
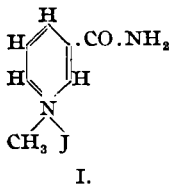
¹⁴⁾ Manzoni Ansidei, Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. [6] **24**, 368 [1936]; [6] **26**, 166 [1937].

¹⁵⁾ B. **44**, 3430 [1911].

Erregung die sogenannten „aromatischen Elektronen“ betrifft. Ein Modell des Naphthalinmoleküls mit C_{2v} -Symmetrie müßte also dem Erregungsniveau entsprechen, welches zu den Reaktionen der Addition zum Naphthalinkern gehört.

Diese Arbeiten über das Naphthalinmolekül gehören zu einer Gruppe von Forschungen, die einige Tatsachen der Kinetik organisch-chemischer Reaktionen durch Berechnung der Elektronenniveaus der mehratomigen Moleküle klären wollen.

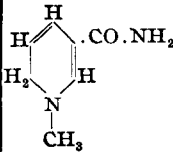
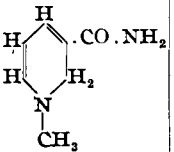
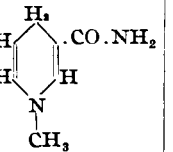
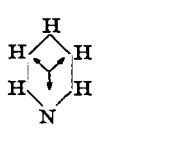
Aus diesem Gebiet¹⁶⁾ sei ein Beispiel besprochen. Bekanntlich liegt der wasserstoffübertragenden Wirkungsgruppe des Warburgschen Coferments das Amid der Nicotinsäure zugrunde. Das Jodmethylat des Nicotinsäureamids (I) ist zu der Verbindung III reduzierbar. Nach Karrer¹⁷⁾ kann dem Dihydroderivat auch die Formel II zukommen, und bei der Reduktion entsteht noch ein drittes Isomeres der Formel IV.



Karrer bemerkt, daß die Verbindung IV viel schwächer reduzierend wirkt als III. Während III schon in der Kälte Silbernitrat, Methyleneblau, Indigo-tri- und -tetrasulfonat und Kaliumferricyanid sofort reduziert, verhält sich IV unter denselben Umständen träge und reduziert Kaliumferricyanid nicht und in der Kälte nicht einmal Silbernitrat.

Vom energetischen Standpunkt aus müßte man schließen, daß sich die Verbindung IV der Wasserstoffziehung gegenüber weniger stabil verhalten müßte als die Verbindung III, da doch die „Konjugation der Doppelbindungen“ in III zu einem geringeren Energiegehalt führt.

Tafel 5.

				
Bindungsenergie pro $[P_z]$ -Elektron ...	-1.15 β	-1.16 β	-1.08 β	-1.33 β
Kleinste Anregungsenergie	1.03 β	0.89 β	1.24 β	
	$\beta \cong 0.85$ v. e.			

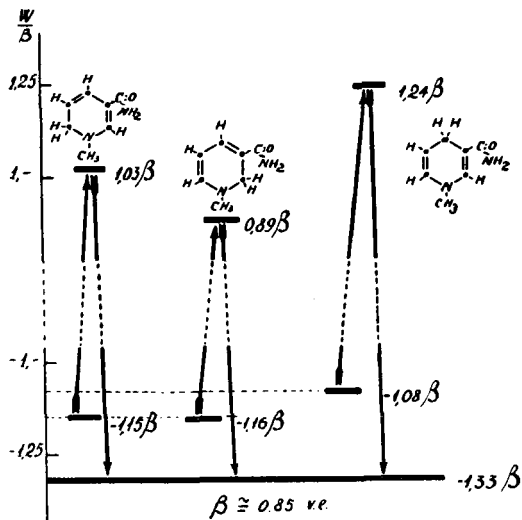
¹⁶⁾ Bonino, „La Chimica e l'Industria“ **19**, 350 [1937].

¹⁷⁾ Helv. chim. Acta **19**, E 33 [1936].

Ich habe mit den Methoden der quantenmechanischen Approximation (Hückelsche Methode) sowohl die Wechselwirkungsenergie der Elektronen, welche in den chemischen Formeln den klassischen Doppelbindungen entsprechen, als auch die kleinste Anregungsenergie für die drei oben schematisch dargestellten Moleküle näherungsweise errechnet: Die Ergebnisse sind in der Tafel 5 in willkürlich angenommenen Einheiten ausgedrückt.

Zum besseren Verständnis vergleiche ich in Abbild. 5 die mittleren Elektronenniveaus im Grundzustand der 4 in Betracht gezogenen Moleküle mit den entsprechenden kleinsten Anregungsenergien. Man sieht, daß man für die Verbindung IV die höchste Anregungsenergie und somit die größte kinetische Stabilität erhält. Der Vergleich der kleinsten Anregungsenergien der Verbindungen II und III zeigt, daß die Verbindung III aktiver sein müßte als die Verbindung II.

Die moderne Auffassung, welche ein organisches Molekül als ein Beisammensein von sich gegenseitig störenden Atomen in einer Art von „selfconsistent“-Kraftfeld von einer bestimmten Symmetrie betrachtet, erlaubt uns, das Molekül als ein Beisammensein nicht nur von Atomen, sondern auch von Atomgruppen zu behandeln, die sich im intramolekularen Kraftfeld beeinflussen.



Abbild. 5.

Die Forschungsergebnisse über die Raman- und ultraroten Spektren auf dem Gebiete der organischen Chemie zeigen uns auch, wie die charakteristischen Schwingungen von bestimmten Atomgruppen oft fast unverändert bleiben, wenn diese Atomgruppen von einem Molekül zum anderen übergehen.

So können wir das Problem des Benzolmoleküls z. B. als ein Koordinationsproblem der 6 CH-Gruppen betrachten. In diesem Falle ist es jedoch

von Nutzen, experimentell die Symmetrie festzulegen, nach der sich eine solche Koordination der sechs Gruppen vollziehen muß. Eine Auswahl dieser Symmetrie a priori würde zu großen Schwierigkeiten führen. Aus der Gesamtheit der experimentellen Ergebnisse über die Raman- und Ultrarot-Spektren kann man nun schließen, daß die dem Benzol gebührende Molekularsymmetrie die hexagonale D_{6h} -Symmetrie ist. Die Eigenfunktionen, die uns die verschiedenen Molekularniveaus geben werden, werden dann in nullter Näherung aus linearen Kombinationen der Eigenfunktionen der CH-Gruppen bestehen, und diese linearen Kombinationen müssen den irreduziblen Darstellungen der D_{6h} -Gruppe entsprechen. Auf diesen Molekularniveaus müßten wir 18 Elektronen und somit 3 Elektronen für jede CH-Gruppe verteilen.

Tafel 6. Benzol als Autokoordination von 6(CH)-Gruppen nach D_{6h} -Symmetrie.
(18 Elektronen zu verteilen.)



Symmetrie-Operationen der Punktgruppe: E, C_2 , C_3 , C_6 , C_2' , C_2'' , i, σ_h , S_6 , S_6 , σ_v , σ_v'

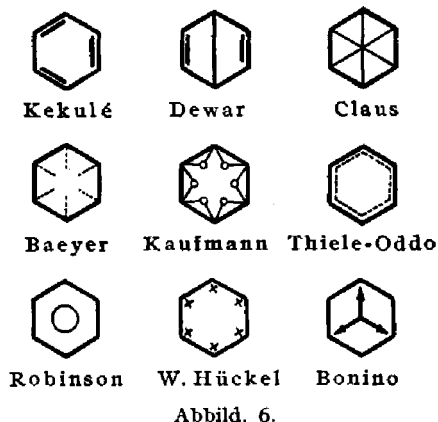
Irreduzible Darstellungen der D_{6h} -Gruppe, möglich für 6(CH)-System

	Symmetrisch zur Molekularebene σ_h				Antisymmetrisch zur Molekularebene σ_h			
Normalzustand der C_6H_6 -Moleküle	A_{1g}	B_{2u}	E_{2g}	F_{1u}	A_{2u}			E_{1g}
Angeregte Zustände	[A_{2g}]		[B_{1u}]	[E_{2g}]		[B_{2g}]	[E_{2u}]	
Verbotene irreduzible Darstellungen					[A_{1u}]	[B_{1g}]		
Verteilte Elektronen	P_x^2	P_y^2	P_y^4	P_x^4	P_x^2			P_x^4
Zahl der verteilten Elektronenfunkt..	2	2	4	4	2			4
Insgesamt	12 (symmetrisch zur xy-Ebene)				6 (antisymmetr. zur xy-Ebene)			
	18							

Tafel 6 bringt diese irreduziblen Darstellungen, wobei diejenigen, welche sich auf die Grundniveaus des Moleküls beziehen, von jenen unterschieden werden, welche sich auf die angeregten Zustände beziehen.

Aus der Tafel ersehen wir, daß wir die 18 Elektronen des Benzols nach der D_{6h} -Symmetrie vollständig verteilen können. Allein nur 12 Elektronen können auf molekularen Wellenfunktionen Platz finden, welche in bezug auf die Ringebene symmetrisch sind. Die anderen 6 Elektronen wird man antisymmetrisch in bezug auf die Ringebene verteilen müssen¹⁸⁾. Die Quantenkoordination der 6 CH nach der D_{6h} -Symmetrie informiert uns, unabhängig von jeder chemisch-strukturellen Betrachtung, daß sich 6 Elektronen des Benzols in anderen Symmetrieverhältnissen befinden als die übrigen 12.

Hier wird von der Symmetrienotwendigkeit das berühmte aromatische Sextett von Bamberger und Robinson gefordert. Einer der bedeutsamsten Punkte der ganzen Benzolchemie ist in diesem Gegensatz zwischen der Symmetrie der 6 Elektronen des sogenannten aromatischen Sextetts und



¹⁸⁾ Hückel, Ztschr. Physik 76, 628 [1932].

der Symmetrie der anderen Elektronen eingeschlossen, welche sich im Benzolmolekül stören.

Alle chemischen Formeln des Benzols, die von den Chemikern vorgeschlagen wurden, waren immer bestrebt, dieses grundlegende Charakteristikum des Benzolmoleküls darzustellen; allerdings gelang ihnen das nicht vollständig, da die tiefe Bedeutung, die dieses Charakteristikum einschließt, zwar geahnt wurde, jedoch nicht erschöpfend geklärt werden konnte.

Diese von den Chemikern erdachten Symbole könnten uns die Haupttatsache in Erinnerung rufen, daß 6 Elektronen im Benzol sich besonderer symmetrischer Eigenschaften erfreuen.

Vielleicht ist der Grund, warum das Kekulé'sche Symbol mehr Erfolg hatte als das Baeyersche, auch in dem Umstand zu suchen, daß die Kekulé'sche Formel mit ihren Doppelbindungen in uns die Analogie der Symmetrie mit den molekularen Eigenfunktionen des Äthylens wachruft. Auch in der Äthylenbindung sind zwei der Elektronen auf die Eigenfunktion verteilt, die in bezug auf die Molekularebene der beiden Methylengruppen antisymmetrisch ist, während sich die übrigen Elektronen des Moleküls auf Eigenfunktionen verteilen, welche in bezug auf diese Ebene symmetrisch sind.

Dieselbe Analogie ergibt sich auch aus dem Schema, das ich im Jahre 1933 vorgeschlagen habe, und das man als eine Benzolformel mit polarisierten Doppelbindungen definieren kann, da nicht nur die Zustandsunterschiede zwischen den 6 Benzol-Elektronen und den übrigen 12 schematisiert, sondern auch auf die Polarisationsmöglichkeit der auf diese 6 Elektronen bezüglichen Ladungswolke hinweist, sobald sich in den substituierten Benzolen gewisse Störungen ereignen¹⁹⁾. Auch diese Betrachtung der Polarisierung der elektronischen Ladungswolke ist zum Verständnis der Substitutionsphänomene im aromatischen Ring von großer Wichtigkeit.

Man könnte noch zeigen, daß die Betrachtung der angeregten Zustände in Tafel 6 uns sofort dazu führt, das Benzolmolekül für einen hohen Anregungszustand als gleichwertig mit einem System von drei angeregten Acetylenmolekülen anzusehen.

Wir sind damit beschäftigt, unter diesem Gesichtspunkt einige Hypothesen der organischen Chemie zu untersuchen, wie z. B. jene, welche die Zusammensetzung der Polyterpene als Vereinigung von Isoprenmolekülen nach bestimmten Symmetrierichtungen auffaßt²⁰⁾.

Unsere Betrachtungsweise führt zu der Frage: Werden sich die nach einer bestimmten Symmetrie koordinierten Atomgruppen eines organischen Moleküls, im Normalzustand des Moleküls, alle auf ihrem Grundniveau befinden, oder wird man einige von ihnen schon im normalen Molekül auf einem erregten Niveau annehmen können?²¹⁾ Wir haben diesbezügliche Untersuchungen begonnen, die vom chemisch-kinetischen Standpunkt aus Bedeutung haben können²²⁾.

¹⁹⁾ Bonino, Gazz. chim. Ital. **65**, 371 [1935].

²⁰⁾ Ruzicka, „Die Architektur der Polyterpene“, Angew. Chem. **51**, 5 [1938].

²¹⁾ s. auch z. B. Henri, Compt. rend. Acad. Sciences **203**, 67 [1936].

²²⁾ Bonino, Manzoni Ansidei u. Rolla, Ric. scient. Progr. tecn. Econ. naz.

Man weiß z. B., daß im Salicylaldehyd zwischen dem CO der Aldehydgruppe und der Hydroxylgruppe eine Wechselwirkung besteht, wie die grundlegenden Ultrarotforschungen von J. Errera^{22a)} gezeigt haben. Diese Zwischenwirkung hat auch kürzlich die Aufmerksamkeit verschiedener Autoren erregt. Ich meine die Erscheinung der Chelation*).

Die Ramanschen und ultraroten Spektren zeigen bei diesen *o*-Oxycarbonyl-Derivaten eine starke Verschiebung der charakteristischen Frequenzen der Hydroxyl- und Carbonylgruppe, Gruppen, von denen man annimmt, daß sie wechselseitig aufeinander einwirken. Tafel 7 zeigt einige Beispiele aus unseren neueren Untersuchungen. .

Tafel 7.

	$\nu_{C=O}$	$\Delta\nu$
Benzaldehyd	1696 cm ⁻¹	0
<i>o</i> -Oxy-benzaldehyd	1665 „	31
<i>m</i> - „	1688 „	8
<i>p</i> - „	1678 „	18

Tafel 8.

	$\nu_{C=O}$	$\Delta\nu$
Acetophenon	1679 cm ⁻¹	0
<i>m</i> -Oxy-acetophenon	1671 „	8
<i>o</i> - „	1638 „	41
<i>p</i> - „	1658 „	21
4-Acetyl-resorcin	1629 „	50
2,4-Diacetyl-resorcin	1623 „	56
4,6- „	1638 „	41

Gleichzeitig damit sind auf diesem Gebiet sehr interessante und grundlegende spektrographische Ergebnisse von Kohlrausch u. Mitarbb.²³⁾ bekannt geworden.

Infolge dieser Chelationswirkung müßte man eine Verminderung der inneren Energie der chelierten Oxyderivate gegenüber den nicht chelierten erwarten.

Unsere termochemischen Forschungen²²⁾ an einer Anzahl von aromatischen Oxyaldehyden und Oxyketonen stimmen dagegen mit der Hypothese einer starken Verminderung der Molekularenergie beim Chelationsphänomen nicht überein.

Auch Sherman²⁴⁾ hat kürzlich über ein ähnliches thermochemisches Verhalten bei Nitrobenzaldehyden berichtet.

Dieser Autor möchte annehmen, daß der chelative Effekt in *ortho* ausschließlich durch die charakteristischen Dipole der mit dem aromatischen Ring verbundenen funktionellen Gruppen bedingt ist. Der Chelationseffekt in *meta* und *para* jedoch, der sich in unseren sowie in Kohlrauschs Versuchen einstellt und der auf einen intermolekularen Vorgang zurückzuführen ist, legt andere Hypothesen nahe.

^{22a)} Helv. chim. Acta **20**, 1373 [1937].

*) Scheerenbindung.

²³⁾ Kohlrausch u. Kahovec, Ztschr. physik. Chem. [B] **38**, 119 [1937].

²⁴⁾ Journ. physic. Chem. **41**, 117 [1937].

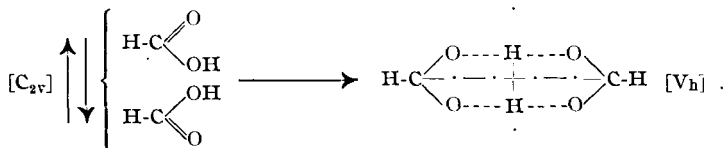
Man könnte etwa denken, daß bei den aromatischen Aldehyden eine angeregte Form der Carbonylgruppe²⁵⁾ eine Rolle spielt. Und dann könnte die Chelationsenergie durch die Anregungsenergie der CO-Gruppe kompensiert werden, und dies seinerseits könnte die thermochemischen Versuche mit der üblichen Deutung der spektroskopischen Versuche auf diesem Gebiet in Einklang bringen.

Kürzlich haben Versuche von Vavon²⁶⁾ gezeigt, daß die Geschwindigkeit der Oximierung der Carbonylgruppe bei den chelierten Aldehyden bedeutend größer ist als bei den nicht chelierten, was mit der Hypothese eines erregten CO in den chelierten Aldehyden und Ketonen im Einklang stünde.

Das Chelationsproblem bietet weiterhin interessante Ausblicke in bezug auf die Bedeutung der Symmetrie bei den molekularen Assoziationen.

Ich habe unlängst die Hypothese aufgestellt, daß die intermolekularen Assoziationen im flüssigen Zustand²⁷⁾ dann leichter eintreten, wenn die Konfiguration, die sich aus der Assoziation zweier Moleküle ergibt, eine höhere Symmetrie hat als die assoziierten Moleküle allein und insbesondere dann, wenn die Assoziation ein Symmetriezentrum im Aggregat erzeugt.

Tatsächlich beobachten wir in vielen Fällen von Assoziationen die Tendenz, Aggregate mit einem Symmetriezentrum zu bilden. So z. B. bei der Polymerisation der aliphatischen Säuren²⁸⁾:



Man gelangt von einer C_{2v} -Molekularsymmetrie mit 4 irreduziblen Darstellungen zu einer V_h -Symmetrie mit 8 irreduziblen Darstellungen.

Wilson Baker²⁹⁾ beschäftigte sich mit der Chelation beim 2.4-Diacetylresorcin und 4.6-Diacetylresorcin, indem er die Unterschiede der Flüchtigkeit mit Wasserdampf, die Schmelzpunkte und ihre Erniedrigung unter Wasser und die Löslichkeit der beiden Verbindungen studierte. Er kam zum Schluß, daß im 4.6-Derivat nur ein Paar der Carbonyl- und Hydroxyl-Gruppen, im 2.4-Derivat dagegen beide Paare cheliert sind (vergl. Abbild. 7). Unsere spektroskopischen Versuche bestätigen hingegen diesen Unterschied im Chelationszustand der Carbonyl- und Hydroxyl-Gruppe bei diesen Derivaten nicht. Die Raman-Spektren dagegen würden die Hypothese einer vollständigen

²⁵⁾ Mulliken, J. chem. Physics **3**, 564 [1935].

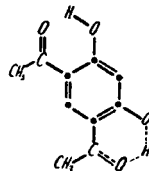
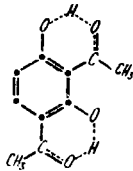
²⁶⁾ Bull. Soc. chim. France [5] **5**, 6 [1938].

²⁷⁾ Bonino u. Mascherpa, „Simmetria molecolare e tossicità nei dicloroetileni isomeri“ (Archiv. Sc. Farmacol. 1937).

²⁸⁾ s. z. B. Pauling u. Brockway, Proceed. Nat. Acad. Sciences **20**, 336 [1934].

²⁹⁾ Journ. chem. Soc. London **1934**, 1684.

Chelation sowohl im 2.4-, als auch im 4.6-Derivat begünstigen. Aber während die Chelation der 4 Gruppen im 2.4-Derivat zu einer Phenanthren-Symmetrie



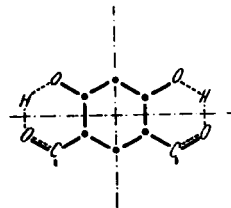
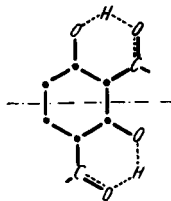
2.4-Diacetyl-resorcin 4.6-Diacetyl-resorcin
nach Wilson Baker

Abbild. 7.

führt, gelangt man beim 4.6-Derivat zu einer Anthracen-Symmetrie. Wir beobachteten weiter, daß der großen Flüchtigkeit des 2.4-Derivates in Wasserdampf die große Flüchtigkeit des Phenanthrens entspricht, während der ganz geringfügigen Flüchtigkeit des 4.6-Derivates in Wasserdampf die geringe Flüchtigkeit des Anthracens entspricht.

Tafel 9.

	Schmelzpunkt		Löslichkeit in Benzol (g pro 10 g Benzol)	Flüchtigkeit in Wasserdampf
	gewöhnlich	unter Wasser		
2.4-Diacetyl-resorcin...	89°	84°	1.0	} sehr flüchtig
Phenanthren	99°	97°—98°	4.4	
4.6-Diacetyl-resorcin...	182°	159°	0.08	} wenig flüchtig
Anthracen	217°	207°—208°	0.1	



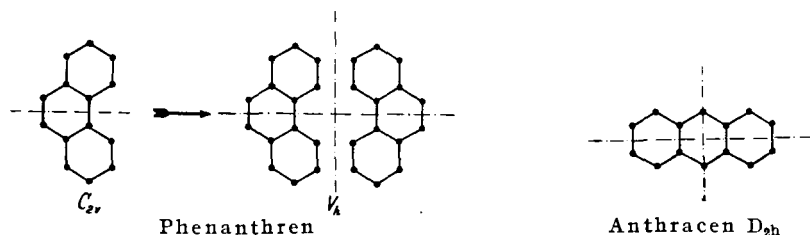
2.4-Diacetyl-resorcin 4.6-Diacetyl-resorcin

Abbild. 8.

Anthracen und Phenanthren können mit den Diacetylresorcinen nur durch die Analogie der Symmetrie der Säkulargleichung der sog. p_x -Wellenfunktionen verglichen werden, welche die intramolekulare Perturbation in den beiden Fällen ausdrückt.

† Die von Wilson Baker beobachteten Anomalien der beiden Diacetylresorcine müßten deswegen statt auf nur intramolekulare, auch auf zwischenmolekulare Chelationsphänomene zurückgeführt werden. Wir sind mit

weiteren Forschungen beschäftigt, um diese Beobachtungen zu klären und zu erweitern.



Abbild. 9.

Die Kenntnis der symmetrischen Eigenschaften der Moleküle öffnet der experimentellen Arbeit ein ganz neues Feld. Leider kommt man auf dem Gebiet des chemischen quantenmechanischen Studiums der Moleküle nicht so rasch weiter, wie es zu wünschen wäre, denn es fehlt noch die Möglichkeit einer vollständigen experimentellen Beweisführung. So gibt es Fälle, bei denen man beim Studium der Molekülsymmetrie auf große Schwierigkeiten stößt. Ich will als Beispiel die Molekülsymmetrie des Pyrrols, Furans und Thiophens³⁰⁾ anführen, mit der wir uns in Bologna schon seit einiger Zeit beschäftigen.

Unsere ersten Untersuchungen³¹⁾ am Raman-Spektrum dieser Körper schienen die C_2 - oder C_{2v} -Symmetrie zu bestätigen, die mit der Strukturformel übereinstimmt, die diesen Stoffen gewöhnlich zugeschrieben wird. Eingehendere Untersuchungen³⁰⁾ jedoch haben einige Bedenken aufkommen lassen, die man bis jetzt noch nicht klären konnte. Der Vergleich zwischen den Raman-Spektren des Pyrrols und Thiophens und den ultraroten Spektren des Thiophens von Coblenz und anderen Autoren hat einige Unstimmigkeiten ergeben, deren Deutung schwierig war. Ich habe deswegen mit zwei Mitarbeitern die Untersuchung der Raman- und Ultrarot-Spektren besonders reiner Proben von Pyrrol und Thiophen in Angriff genommen und diesen Bestimmungen noch jene der ultraroten Absorption des Furans hinzugefügt, die bisher nicht bekannt war.

Die Ergebnisse bestätigten die Bedenken, die von mir schon vorher erhoben wurden. Andererseits sind kürzlich die grundlegenden Arbeiten von Reitz³²⁾ erschienen, in denen das Raman-Spektrum dieser Heterocyclen wiederholt wird, und die mit unseren Versuchen gut übereinstimmen. Reitz bestimmt mit großer Genauigkeit die Depolarisationsgrade ihrer Raman-Linien.

Wenn die Molekülsymmetrie für das Pyrrol, Thiophen und Furan den klassischen Formeln der Chemie entspricht — z. B. C_{2v} —, so müßte man eine vollständige Übereinstimmung zwischen den ultraroten Maxima und den Raman-Linien bekommen, und im besonderen müßte man beim Raman-Effekt 8 polarisierte Linien sehen, die den reinen, aktiven Schwingungen im ultraroten Spektrum entsprechen. Wenn nun auch die Prüfung der experimentellen Daten ungefähr eine entsprechende Zahl von polarisierten Raman-

³⁰⁾ Bonino u. Manzoni Ansidei, Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. [6] **24**, 207 [1936]; Bonino, ebenda [6] **24**, 288 [1936]; [6] **25**, 502 [1937].

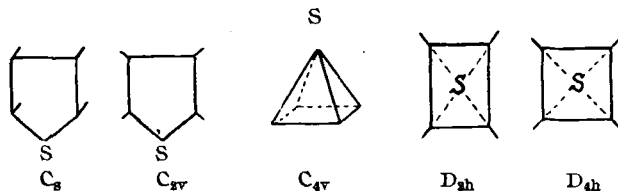
³¹⁾ Bonino u. Manzoni Ansidei, Ztschr. physik. Chem. (B) **25**, 327 [1934].

³²⁾ Ztschr. physik. Chem. (B) **38**, 275 [1937].

Linien zeigt, so fehlt jedoch eine vollständige Übereinstimmung mit dem ultraroten Spektrum, wie es die Theorie verlangt. Andererseits gibt es zwei oder drei intensive ultrarote Maxima, welche beim Raman-Effekt entgegen den theoretischen Erwartungen überhaupt nicht erscheinen. Die fehlende Übereinstimmung zwischen den beiden Spektren ist für Moleküle mit Symmetriezentrum charakteristisch; aber nach dieser letzteren Theorie dürfte keine der polarisierten Raman-Linien in der ultraroten Absorption erscheinen, was dagegen teilweise stattfindet. Kürzlich habe ich unter diesem Gesichtspunkt die verschiedenen Symmetrien, die man sich a priori für das Thiophen- und Furanmolekül denken kann, studiert und besprochen. Ich kam dabei jedoch zum Schluß, daß keine der angenommenen Symmetrien — C_{2v} , C_{4v} , D_{2h} , D_{4h} — fähig ist, die experimentellen Tatsachen ohne Schwierigkeit zu deuten.

Tafel 10.
Polarisierte Raman-Linien für die Symmetrie:

	C_s	C_{2v}	C_{4v}	D_{2h}	D_{4h}
Ber. für Thiophen, Furan	11	8	4	4	2
Gef. (gesichert) { Thiophen	7	7	7	7	7
{ Furan	8	8	8	8	8
Ber. für Pyrrol	13	9	5	—	2
Gef. „ „	6	6	6	—	6



Die Symmetrie, welche die größte Zahl von Übereinstimmungen mit den Versuchsergebnissen aufweist, ist die C_{2v} -Symmetrie. Das stärkste Argument zugunsten dieser Symmetrie ist sicherlich die relativ große Zahl von polarisierten Raman-Linien, welche bei den Versuchen mit Pyrrol, Thiophen und Furan erhalten werden. Man ist jedoch noch nicht berechtigt, daraus zu schließen, daß die C_{2v} -Symmetrie dem Thiophen- und Furanmolekül und mit gewissen Einschränkungen auch dem Pyrrolmolekül zuzuschreiben sei. Denn man darf nicht vergessen, daß sich die bisherigen spektroskopischen Versuche an diesen drei heterocyclischen Stoffen nur auf den flüssigen Zustand beziehen. Dabei können die zwischenmolekularen Kräfte die ursprüngliche Symmetrie ändern und zu einer falschen Deutung der Versuche führen³³⁾.

Auch z. B. im Falle des Benzols¹⁰⁾ in flüssigem Zustand erscheint die zu 992 cm^{-1} polarisierte Ramansche Linie im Ultrarot entgegen den Annahmen, die man nach der Symmetrie des Benzols, die kürzlich festgelegt wurde und der D_{6h} -Gruppe konform ist, erwarten mußte.

Man kann nicht ausschließen, daß sich auch beim Thiophen, Furan und Pyrrol analoge Vorgänge abspielen, so daß man nichts Endgültiges über die

³³⁾ Buchheim, Physik. Ztschr. **36**, 694 [1935].

Tafel 11. Benzol (vergl. Tafel 10).

Ultrarot-Spektrum (Dampf)	Auswahl-Regeln in Ultrarot	Ultrarot-Spektrum (flüssig)	Raman-Spektrum (flüssig)	Auswahl- und Polarisations-Regeln im Raman-Spektrum
3080 (st.)		3070 (st.)	3061 (st.)	pol.
—		—	3047 (m.)	dep.
—	v.	2356 (s.) ←→	2358 (s. s.)	v.
2288 (s.)		—	2293 (s.)	
1617 (s.)	v.?	1604 (st.)	1606 (m.)	dep.
—	v.	1584 (st.) ←→	1585 (m.)	dep.
1485 (st.)		1480 (st.)	1478 (s.)	v.
1377 (s.)	?	1381 (m.)	1404 (s.)	
—	v.	1298 (s.) ←→	1285 (s. s.)	v.
—	v.	1170 (st.) ←→	1178 (m.)	dep.?
1037 (st.)		1033 (st.)	1030 (s.)	v.
—	v.	985 (s.) ←→	992 (st.)	pol.
962 (s. s.)		—	977 (s. s.)	
—	v.	849 (st.) ←→	849 (m.)	dep.
793 (s. s.)	}	—	802 (s. s.)	
671 (st.)		v.	773 (st.)	781 (s. s.)
—	?	671 (st.)	685 (s.)	
—	v.	610 (s.) ←→	606 (m.)	dep.

Molekularsymmetrie dieser heterocyclischen Verbindungen sagen kann, bevor man nicht ihre Spektren im Gaszustand studiert hat.

Die neuesten Versuche von Freymann³⁴⁾ über das Ultrarotspektrum des Pyrrols in Dampfzustand sprechen gegen die Hypothese einer einzigen Molekularform des Pyrrols und beweisen die Möglichkeit verschiedener Molekularformen auch im Dampfzustand. Trotz aller Bemühungen sind also weitere Versuche notwendig, um über die Symmetrie dieser heterocyclischen Körper eine klare Entscheidung zu treffen.

Wir haben in den verschiedenen Abschnitten gesehen, wie die aktuellsten quantenmechanischen Auffassungen der mehratomigen Moleküle uns über die Symmetriebegriffe zu einer umfassenderen Betrachtungsweise der Valenztheorie in der organischen Chemie führen. Ich habe aber auch hervorgehoben, daß diese neuen Forschungsrichtungen immer wieder neue, unter andersartigen und besonderen Bedingungen auszuführende Versuche nötig machen.

In diesen neuen Programmen für die experimentelle Arbeit, die man heute für die reine organische Chemie aufstellen kann, liegt sicherlich einer der tiefsten Gründe, der uns mit wachsendem Interesse diese entscheidenden Evolutionen der Gedanken und der Methoden der theoretischen organischen Chemie verfolgen läßt.

³⁴⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **205**, 852 [1937].