

## Über den Mesomeriebegriff in der organischen Chemie\*)

Von Dr. BERND EISTERT, Ludwigshafen a. Rh.

Eingeg. 12. Januar 1939

Das Wort „Mesomerie“ bedeutet „Zwischenzustand“. Dieser Begriff besagt einerseits, daß zur wirklichen Beschreibung einer Verbindung mit „mehrfachen Bindungen“ niemals ein einziges Formelbild ausreicht; andererseits erfordert er die klare Herausarbeitung der konstitutionellen Voraussetzungen, unter denen jeder aus dem chemischen Verhalten ableitbaren „Formel“ tatsächlich eine existenzfähige „Form“ einer Verbindung entspricht bzw. mehrere solcher Formeln nur eine „Form“ beschreiben können.

Die Verbindungen, für welche die klassische Strukturlehre „mehrfache Bindungen“ postuliert, besitzen wegen ihres besonderen reaktiven und physikalischen Verhaltens (Farbigkeit u. a.) von jeher erhöhtes Interesse. Die Erkenntnisse und Folgerungen, welche in der heutigen Mesomerielehre gipfeln, waren indes trotz des vielen angesammelten Materials erst möglich, als die Atom- und Elektronentheorie die chemischen Formelbilder mit tieferem Sinn zu erfüllen erlaubte.

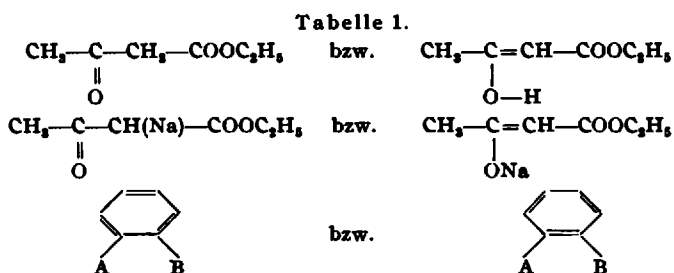
Die Mesomerievorstellung in ihrer heutigen Form wurde etwa seit dem Jahre 1923 aus chemisch-experimentellen Tatsachen gefolgert und entwickelt. Ihren ersten Ausdruck fand sie wohl in Arbeiten von F. Arndt u. Mitarb.<sup>1)</sup>, von W. Madelung<sup>2)</sup> sowie von C. K. Ingold<sup>3)</sup> und seiner Schule. Neuerdings hat die theoretische Physik — es sind hier vor allem L. Pauling und E. Hückel<sup>4)</sup> zu nennen — zunächst ohne Kenntnis der chemischen Arbeiten Vorstellungen quantenmechanischer Art entwickelt, deren grundsätzliche Übereinstimmung mit der chemischen Mesomerielehre als bald von beiden Seiten bestätigt wurde, und die zu einer weitgehenden Verständigung zwischen diesen beiden Disziplinen geführt haben.

Bei den gesättigten Verbindungen des Kohlenstoffs entspricht jeder Strukturformel ein für sich existenzfähiges chemisches Individuum. Das Tetraedermodell erklärt sogar die Isomerien am „asymmetrischen C-Atom“, und damit schien hinreichend bewiesen, daß der Kohlenstoff nach vier räumlichen Vektoren eine unitarisch aufzufassende „Valenz“-Kraft äußere. Die Erscheinung der elektrolitischen Dissoziation, die in der unorganischen Chemie zu einer so tiefgreifenden Wandlung aller „Valenz“-Begriffe geführt hatte, schien in der organischen Chemie überhaupt keine Rolle zu spielen.

In den ungesättigten Verbindungen dagegen (wozu wir formal auch die aromatischen rechnen können) ergaben sich von vornherein gewisse Schwierigkeiten. Hier erstreckt sich die „Valenz“ ja nur nach drei und nicht

nach vier Vektoren. Die Tatsache der *cis-trans*-Isomerie beweist aber, daß die Doppelbindungsachse gleichwohl nicht frei drehbar ist. Die *Baeyersche* Spannungstheorie stellt einen Versuch dar, mit diesem Widerspruch (der seltsamerweise dann nicht mehr als solcher empfunden wurde!) mit den Mitteln der unitarischen „Valenz“-Lehre fertig zu werden.

Vor allem aber zeigte sich schon sehr bald, daß bei den ungesättigten Verbindungen zwischen chemischem Verhalten und möglichem Formelbild keine so eindeutigen Beziehungen bestehen wie bei den gesättigten Verbindungen. Tabelle 1 zeigt hierfür einige typische Beispiele.



Für den Acetessigester z. B. war nach seinem chemischen Verhalten sowohl die Formel eines  $\beta$ -Ketonsäure-Esters als auch die des  $\beta$ -Oxycrotonsäure-Esters möglich. — Das Mono-Natrium-Derivat des Acetessigesters verhält sich bald so, als ob es ein Kohlenstoff-Salz wäre, bald wieder so, als ob das Natrium mit dem Sauerstoff in Beziehung stünde. — Für ortho-Disubstitutionsprodukte des Benzols läßt die *Kekulé'sche* „Valenz“-Formel zwei Isomere erwarten, während sich in Wirklichkeit stets nur ein derartiges Produkt herstellen ließ.

Man hat bekanntlich bei Verbindungen von der Art des Acetessigesters die den beiden Formeln entsprechenden Individuen als solche herstellen können. Sie unterscheiden sich voneinander charakteristisch im Schmelzpunkt, Brechungsindex, Acidität, spez. Gewicht usw. In flüssiger Phase lagern sie sich mehr oder weniger rasch ineinander um, bis ein für das System charakteristisches Gleichgewicht erreicht ist. Man spricht hier von Tautomerie. Die Geschwindigkeit, mit der sich eine Form in die andere umlagert, geht in die Definition des Tautomeriebegriffes als eines Gleichgewichts zwischen Isomeren nur insofern ein, als man bei allzu langsamer Umwandlung von gewöhnlicher Isomerie sprechen würde; dagegen kann die Umlagerungsgeschwindigkeit an sich beliebig groß sein, so daß man in allen denjenigen Fällen, in denen eine Isolierung der Isomeren bisher nicht gelang, eine zu große Umlagerungsgeschwindigkeit verantwortlich machen könnte.

Es erhebt sich nun die Frage, ob diese Erklärung immer zutrifft, z. B. auch bei den typisch salzartigen, also aus Ionen aufgebauten Verbindungen vom Typus des Natrium-Acetessigesters, oder bei den o-Disubstitutionsprodukten des Benzols. Bei den ersteren läßt die Tatsache der elektrolitischen Dissoziation von vornherein mit der Möglichkeit rechnen, daß hier besondere Verhältnisse vorliegen, denen die unitarische „Valenz“-Lehre nicht gewachsen sein kann. Zwischen den o-Disubstitutionsprodukten des Benzols einer-

\*) Erweiterte Fassung eines am 16. Dezember 1938 vor dem Bezirksverein Oberrhein in Ludwigshafen gehaltenen Vortrages. — Die obigen Ausführungen bringen in knapper Form einige Gesichtspunkte, die in meinem Buche: „Tautomerie und Mesomerie“ (Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge, Herausg. Prof. R. Pummerer, N. F. Heft 40, Stuttgart 1938) ausführlich dargestellt und begründet sind. Diese Arbeit ist im folgenden als „Buch“ zitiert.

1) Zusammenstellung: Buch S. 62.

2) W. Madelung, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 37, 212 [1931].

3) C. K. u. E. H. Ingold, J. chem. Soc. London 1926, 1310; vgl. Chem. Reviews 15, 232 [1934] und Nature, London 141, 315 [1938].

4) Zusammenfassende Darstellung: E. Hückel: Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen. Berlin 1937.

seits und tautomeriefähigen Verbindungen des Typus des Acetessigesters andererseits besteht aber ein sofort auffallender großer Unterschied: Die Formeln für die Keto- bzw. Enol-Form des Acetessigesters unterscheiden sich voneinander sowohl durch die Reihenfolge der Atome als auch durch die Verteilung der Bindestriche; die beiden Formeln der o-Disubstitutionsprodukte des Benzols dagegen unterscheiden sich nur durch die Verteilung der „Bindungen“.

Thiele<sup>5)</sup> entwickelte in seiner bekannten Hypothese der „Partialvalenzen“ die Vorstellung, daß in allen konjugierten Systemen, vor allem im Benzol, ein weitgehender „Valenz-Ausgleich“ stattfände. Diese Anschauung wurde namentlich von Weitz<sup>6)</sup> auf Grund sehr eindrucksvoller Experimentalarbeiten auf zahlreiche andere „valenztautomere“ Systeme<sup>7)</sup> übertragen. Weitz drückte seine Erkenntnisse dahin aus, daß in derartigen Fällen ein „Valenzausgleich“ auf Grund vorhandener „Partialvalenzen“ stattfände, so daß die „valenz-tautomeren“ Symbole im Gegensatz zu wirklichen strukturellen Isomeriefällen „mehr oder weniger identisch“ seien und „der Absättigungszustand für jedes Molekül beliebig zwischen den (real kaum existierenden) Extremformen (I) n liegen könne“. Zu ähnlichen Vorstellungen kamen auch W. Schneider<sup>8)</sup>, K. Brand<sup>9)</sup> u. a. Für salzartige Verbindungen, z. B. Natrium-Acetessigester, entwickelten Hantzsch und vor allem König<sup>10)</sup> die Vorstellung, daß das Gegen-Ion zwei (oder mehr) Stellen des organischen Ions „konjugieren“ könne. Weitz und König ergänzten ihre Anschauungen alsbald auch durch elektronische Bilder im Sinne der älteren Elektronentheorie, wobei Weitz besonders auf die Bedeutung des Unterschiedes zwischen „Homöopolarität“ und „Heteropolarität“ hinwies.

Alle diese Anschauungen stellen bereits Durchbrechungen des klassischen Bildes dar, nach welchem das bei den gesättigten Verbindungen bewährte Modell der vier starren unitarischen Kohlenstoff-„Valenzen“ auch bei den ungesättigten Systemen unverändert gelten sollte. Ein tieferes Verständnis für die wirklichen Verhältnisse ist aber vom unitarischen „Valenz“-Standpunkt nicht möglich. Vielmehr muß man hierzu den klassischen „Valenz“-Begriff durch genauere Vorstellungen über die Wechselwirkung zwischen Atomen ersetzen.

Wir müssen deshalb, bevor wir auf die ungesättigten Verbindungen eingehen, eine kurze Darstellung der heutigen Atom- und Elektronentheorie vorausschicken.

1. **Atombau und Periodisches System.** Die Kenntnisse über den Atombau sind namentlich aus den Atom-Spektren und den radioaktiven Umwandlungen gefolgert. Jedes Atom besteht aus einem positiven Kern und einer Anzahl negativer Elektronen, welche die Ladung des Kernes nach außen kompensiert. Die Elektronen sind das Organ, mittels dessen das Atom mit seiner Umwelt in Beziehung tritt; sie bedingen also auch das chemische Verhalten und die Lichtabsorption. Jede Atomart absorbiert und emittiert nur bestimmte Lichtfrequenzen. Diese Diskontinuität wird von der Quantentheorie darauf zurückgeführt, daß das Elektronensystem nur diskrete Energiebeträge aufnehmen kann, nach der Planckschen Beziehung:

$$E_2 - E_1 = h \cdot \nu$$

wobei  $E_2$  und  $E_1$  Energieniveaus bezeichnen, in denen das Elektronensystem existieren kann;  $h$  bedeutet die Plancksche Konstante (das „Wirkungsquantum“) und  $\nu$  die Frequenz des absorbierten bzw. emittierten Lichtes. Man hat auf Grund

dieser Theorie verschiedene „Atommodelle“ aufgestellt, deren bekanntestes das Planetensystemmodell von N. Bohr ist. Die neuere Quantentheorie hat ein genaueres Modell entwickelt, welches als das wellenmechanische bezeichnet wird. Nach diesem ist ein Elektron nicht wie bei Bohr eine um den Kern auf vorgeschriebenen Bahnen rotierende punktförmige Ladung, sondern eine Art „Wolke“, die das ganze Atom umhüllt. Diese Wolke wird mathematisch durch eine Eigenfunktion  $\psi$  beschrieben, die die Form einer Schwingungsgleichung hat. Man spricht deshalb von der Wellennatur des Elektrons. Die einzelnen Energieniveaus des Elektrons verhalten sich zueinander etwa wie in der Akustik der Grundton zu seinen Obertönen. Die Wechselwirkung zwischen mehreren Elektronen läßt sich dann als „Resonanz“-Vorgang beschreiben und rechnerisch behandeln, wobei aus den Einzeleigenfunktionen Gesamteigenfunktionen und mehr-elektronige „Wolken“ werden.

Der Atombau steht in engster Beziehung zum Periodischen System. In den einzelnen Energieniveaus (Bohrschen „Bahnen“) ist jeweils nur eine beschränkte Anzahl von Elektronen möglich; im niedersten Niveau sind es deren zwei, während in den höheren die Zahl acht eine wichtige Rolle spielt. Für die Wechselwirkung mit der Umwelt kommen nur die Elektronen der „Außenschale“, d. h. des jeweils höchsten besetzten Energieniveaus, in Frage. Nur diese braucht die chemische „Elektronentheorie“ zu berücksichtigen. Tabelle 2 zeigt einen Ausschnitt aus dem Periodischen System mit den für die folgenden Ausführungen wichtigsten Elementen. Jedes Außenelektron ist durch ein Kreuzchen  $\times$  symbolisiert; die Atomsymbole (H, O, C, Cl usw.) bedeuten also nur die Atomrümpfe ohne äußere Schale.

Tabelle 2.

1	2	3	4	5	6	7	8 (0)
H $\times$							$\times$ He $\times$
Li $\times$	$\times$ Be $\times$	$\times$ B $\times$	$\times$ C $\times$	$\times$ N $\times$	$\times$ O $\times$	$\times$ F $\times$	$\times$ Ne $\times$
Na $\times$	$\times$ Mg $\times$	$\times$ Al $\times$	$\times$ Si $\times$	$\times$ P $\times$	$\times$ S $\times$	$\times$ Cl $\times$	$\times$ Ar $\times$

2. **Das Zustandekommen von Verbindungen.** Die treibende Kraft bei der Wechselwirkung zwischen Atomen besteht darin, daß die Nichtedelelemente bestrebt sind, ihre äußerste „Schale“ zu einer edelgasartigen auszubauen („Oktettprinzip“). Hierfür bestehen grundsätzlich zwei extreme Möglichkeiten:

a) Die gleichsam additive Verschmelzung der bisher getrennten Atome zu einer einheitlichen kinetischen Molekel: Bindung der Atome aneinander.

b) Ein bloßer Elektronenbesitzwechsel, wobei die Partner getrennte und voneinander mehr oder weniger unabhängige kinetische Teilchen bleiben: Ionenbeziehung.

Das einfachste Beispiel für Fall a) ist die Bildung der Molekel  $H_2$  aus zwei H-Atomen<sup>11)</sup>:



Die beiden H-Kerne besitzen nunmehr gemeinsam zwei miteinander „in Resonanz“ stehende Elektronen; jeder H-Kern ist so gleichsam in den Besitz der Heliumaußenschale gekommen. Die „Paarung“ der beiden Elektronen ist mit einer besonderen Art elektrischer Kompensation verknüpft: Während ein ungepaartes Einzelelektron (z. B. im H-Atom) paramagnetisches Verhalten bewirkt, ist ein derart kompensiertes Elektronenpaar diamagnetisch. Da man sich die Elektronen als rotierende Elementarmagnete vorstellte, spricht man vom Drall oder Spin des Einzelelektrons und von der Spinkompensation bei der Paarung (Symbol  $\uparrow \downarrow$ ). Da man in der fertigen Molekel  $H_2$  nicht weiß, welches Elektron von dem einen und welches von dem anderen Partner her stammt, spricht man auch von quantenmechanischen Austauschkräften als Ursache der Bindung von Atom zu Atom. Hinter dem Bindestrich der üblichen Strukturformel H-H verbirgt sich also ein kompensiertes, beiden H-Kernen gemeinsam angehörendes Elektronenpaar. Man ist deshalb heute fast restlos

<sup>11)</sup> F. London, Z. Physik 46, 455 [1928]; 50, 24 [1928]; W. Heitler ebenda 47, 835 [1928].

<sup>5)</sup> J. Thiele, Liebigs Ann. Chem. 306, 87 [1899]; 311, 241 [1900].

<sup>6)</sup> E. Weitz u. Th. König, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 2868 [1922]; vgl. Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 34, 538 [1928].

<sup>7)</sup> Die Hypothese der „Valenztautomerie“ stammt hauptsächlich von H. Wieland. Vgl. Buch S. 77 ff.

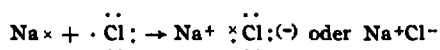
<sup>8)</sup> W. Schneider, diese Ztschr. 39, 412 [1926].

<sup>9)</sup> K. Brand, J. prakt. Chem. N. F. 109, 17 [1925].

<sup>10)</sup> Vgl. W. König, ebenda 112, 1 [1925].

übereingekommen, den Strich als Symbol für ein kompensiertes Elektronenpaar zu setzen.

Den Fall b) betrachten wir am Beispiel der Wechselwirkung zwischen atomarem Natrium und Chlor. Das Natrium besitzt nur ein Außen-Elektron, das Cl-Atom deren sieben. Wenn hier eine ähnliche Verschmelzung der Partner zu einer Molekel Na-Cl stattfände, so würde zwar das Cl in den Besitz einer Edelgasschale (der des Argons) kommen, nicht aber das Na. Deshalb erfolgt hier nicht die Ausbildung eines gemeinsamen Elektronenpaares zwischen Na und Cl, sondern nur ein Elektronen-Besitzwechsel, wobei die Partner getrennte kinetische Teilchen bleiben, aber infolge des Verlustes bzw. der Aufnahme eines Elektrons geladen erscheinen: Es bilden sich aus Ionen aufgebaute Salze<sup>12)</sup>:



Da die Partner nicht durch quantenmechanische Austauschkräfte (= gemeinsame Elektronen) miteinander verknüpft sind, ist keines der Ionen mit einem bestimmten Gegen-Ion durch alle Aggregatzustände hindurch verbunden. Die einzige Beziehung zwischen Ion und Gegen-Ion ist die gegenseitige elektrostatische Anziehung und Ausbalanzierung der Ladungen nach außen. Durch Anlegen einer Spannung an die Lösung oder Schmelze eines Salzes kann man die Ionen voneinander trennen. Im Kristallgitter ist jedes Na von sechs Cl und jedes Cl von sechs Na in völlig gleicher Weise umgeben, und zwischen jedem Na und jedem Cl sinkt die Elektronendichte auf Null ab<sup>13)</sup>. Die Kräfte zwischen Ionen sind also rein elektrostatische, sog. Coulomb-Kräfte. Man nennt das Verhältnis von Ionen zueinander deshalb zweckmäßig nicht (Ionen-)Bindung, sondern eindeutig Ionenbeziehung, und symbolisiert diese nicht durch den Bindestrich (der ja ein gemeinsames Elektronenpaar bedeutet), sondern durch die Zeichen + und —, welche je eine Einheit der elektrischen Ladung bedeuten.

Solange es sich bei der Wechselwirkung zwischen zwei Atomen um eine Verschmelzung und Austauschkräfte handelt, resultieren einheitliche kinetische Molekeln. Tabelle 3 bringt einige Beispiele für den Aufbau von Nichtmetallhydriden:

Tabelle 3.

I. Aufbau aus Atomen	II. Übliche Strukturformel	III. Neue Elektronenformel
$\text{H} \times \ddot{\text{Cl}} :$	H—Cl	$\text{H} - \overline{\text{Cl}}$
$\text{H} \times \ddot{\text{O}} \times \text{H}$	H—O—H	$\text{H} - \overline{\text{O}} - \text{H}$
$\text{H} \times \ddot{\text{N}} \times \text{H}$	H—N—H	$\text{H} - \overline{\text{N}} - \text{H}$
$\text{H} \times \ddot{\text{C}} \times \text{H}$	H—C—H	$\text{H} - \overline{\text{C}} - \text{H}$

In den Beispielen der Tabelle 3 stimmt nur beim Methan CH<sub>4</sub> die Elektronenformel mit der üblichen Strukturformel völlig überein; in den anderen Beispielen bleiben sog. „einsame“ Elektronen in den üblichen Formeln unberücksichtigt. Da sie, wie der magnetische Befund lehrt, ebenfalls paarweise kompensiert sind, kann man sie wie die bindenden zu je zwei in je einem Strichzeichen zusammenfassen, so daß die Definition: „Ein Strich gleich ein kompensiertes Elektronenpaar“ vereinfachende Allgemeingültigkeit erhält. Um anzudeuten, daß die einsamen Elektronenpaare nicht „binden“, sondern gleichsam ruhen, seien die Striche quer-

gestellt<sup>14)</sup>, womit die Wesensgleichheit und die Artverschiedenheit der beiden Arten von Elektronenpaaren anschaulich wird. In den so erhaltenen „Elektronenformeln“ der Spalte III der Tabelle 3 hat man eine vollständige Bilanz der Außenelektronen der betreffenden Verbindungen vor sich.

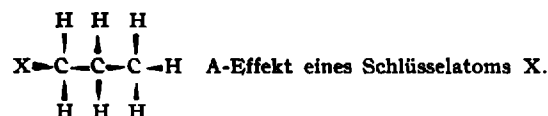
### 3. Polarität und Polarisierbarkeit von Bindungen.

**Induktive Kräfte.** Bei Bindungen zwischen verschiedenartigen Atomen liegt der Schwerpunkt des bindenden Elektronenpaares nicht in der Mitte, sondern mehr auf der Seite des Atoms mit der größeren Elektronenaffinität. Diese ist u. a. eine Funktion der Kernladung und des Atomvolumens. Den quantenmechanischen Austauschkräften überlagern sich somit elektrostatische Coulomb-Kräfte. Die elektrische Unsymmetrie äußert sich meistens im Dipolmoment. Dasjenige Atom, dem das bindende Elektronenpaar mehr zugehört, erscheint als das negativere, das andere als das positivere. Diese geringfügigen Polaritäten werden nicht durch die Zeichen — und + symbolisiert (diese bedeuten ja ganze Elementarladungen, s. oben), sondern durch δ— und δ+ oder einfacher durch eine keilförmige Verbreiterung des Bindestriches auf der Seite des elektronenaffineren Partners. Beispiel:



In mehratomigen Molekeln, z. B. den meisten organischen Verbindungen, bleibt die durch einen elektronenaffinen Substituenten (Cl, O, N, S usw.) bewirkte elektrische Unsymmetrie nicht auf die Bindung zwischen diesem Atom und seinem direkten Partner lokalisiert, sondern sie beeinflusst auch die anderen Bindungen und Elektronen der Molekel. Man spricht von „induktiven Effekten“ und hat dabei zwischen zwei verschiedenen zu unterscheiden<sup>15)</sup>:

a) Dem alternierenden sog. „A-Effekt“, der in einer



abwechselnden „Stabilisierung“ und „Lockerung“ der Oktetts der miteinander verbundenen Atome besteht, und

b) der rein elektrostatischen Feldwirkung („F-Effekt“), die, mit der Entfernung rasch abnehmend, auf alle Teile der Molekel gleichsinnig wirkt („general effect“).

Die beiden Effekte überlagern sich; sie wirken an den einzelnen Atomen einander abwechselnd entgegen bzw. gleichsinnig. Ein elektronenaffiner Substituent kann jedenfalls derart zum „Schlüsselatom“ der ganzen Molekel werden.

Bei der Einwirkung geeigneter äußerer Kräfte kann jede Bindung, besonders eine von vornherein unsymmetrische, (weiter) polarisiert werden. Der Grenzfall der Polarisierung einer einfachen Bindung ist die Ionisierung. Es entstehen dann also aus einer kinetischen Molekel zwei Ionen bzw. die Bindung geht in eine Ionenbeziehung über. Bei den meisten Umsetzungen organischer Verbindungen in Lösung wird der Grenzfall der vollständigen Dissoziation vorher nicht ionisierter Bindungen durchaus nicht vorgebildet. Gleichwohl ist die Einführung der Begriffe „Polarität“ und „Polarisierbarkeit“ d. h. die „krypto-ionische“<sup>16)</sup> Betrachtungsweise, für die Kinetik von Reaktionen in flüssiger Phase von sehr großem heuristischen Wert.

Der wichtigste Fall krypto-ionischer Reaktivität ist die sog. Protonbeweglichkeit. Man versteht darunter die Tatsache, daß der Wasserstoff aus Nichtmetallhydriden mehr oder weniger leicht als elektronenloser H-Kern („Proton“) abgelöst und in andere Elektronensysteme übernommen

<sup>12)</sup> W. Kossel, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 26, 314 [1920]; F. Arndt, ebenda 305 ff.

<sup>13)</sup> Beweis durch Fourier-Analyse von Röntgenaufnahmen: H. G. Grimm, R. Brill, C. Hermann u. Cl. Peters, Naturwiss. 26, 29 [1938]; s. a. diese Ztschr. 51, 277 [1938].

<sup>14)</sup> Diese vom Vf. (vgl. Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 237 [1938]) empfohlene Schreibweise ist eine Kombination der Formulierungsvorschläge von Robinson, der alle, auch die einsamen Elektronenpaare, als von den Atomzeichen hinwegragende Striche schreibt, und von Baumgarten (vgl. ebenda 70, 2500 [1937]), der alle, auch die bindenden Elektronenpaare, als Querstriche wiedergibt.

<sup>15)</sup> Begründung s. Buch S. 31 ff.

<sup>16)</sup> F. Arndt, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 26, 305 [1920]; H. Meerwein, Liebigs Ann. Chem. 455, 227 [1927]; C. K. Ingold, Chem. Reviews 15, 226 [1934]. Vgl. W. A. Noyes, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 1233 [1924].

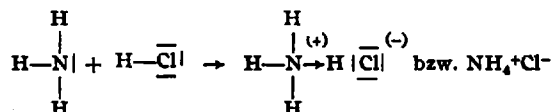
werden kann, und kann dieses „saure Verhalten“ des H-Kernes als Dissoziationsgleichgewicht formulieren:



Bei der Ionisierung wird das bisher bindende Elektronenpaar einsam; bei der Vereinigung von Ionen zur undissoziierten Molekel wird ein bisher einsames Elektronenpaar bindend. Dieser Funktionswechsel von Elektronenpaaren hat, wie man sieht, nichts mit den Elektronen-Zugehörigkeiten zu tun: Bei der Ionisierung bleibt das vorher bindende Elektronenpaar bei demjenigen Partner, dem es schon vorher überwiegend zugehörte.

**4. Wertigkeit und Bindigkeit.** Die Elektronentheorie unterscheidet heute scharf zwischen den Begriffen: Wertigkeit und Bindigkeit. Der Wertigkeitsbegriff hat nur für Ionen bzw. krypto-ionisch gebundene Atome und Atomgruppen Bedeutung. Man versteht unter der Wertigkeit diejenige Anzahl Elektronen, die ein Atom oder eine Atomgruppe aufgenommen (negative Wertigkeit) oder abgegeben hat (positive Wertigkeit), um aus dem neutralen („nullwertigen“) Zustand in den Ionenzustand überzugehen; bei krypto-ionischen Verbindungen tritt an Stelle der vollständigen Aufnahme bzw. Abgabe von Elektronen die „überwiegende Beanspruchung“. So ist im NaCl das Na plus-1-wertig, das Cl minus-1-wertig; aber auch in der Molekel H—Cl kann man von Wertigkeiten sprechen, indem hier das Cl gleichfalls minus-1-wertig, das H plus-1-wertig genannt werden kann, weil die Ionisation der H—Cl-Bindung zu den betreffenden Ionen  $H^+$  und  $Cl^-$  führt. Die Ionisierung, d. h. der Übergang eines Elektronenpaares vom bindenden in den einsamen Zustand, ändert also nichts an den Wertigkeiten. Hierbei ändert sich nur die Bindigkeit. Unter der Bindigkeit eines Atoms in einer Molekel versteht man diejenige Anzahl von Elektronenpaaren, die es mit anderen Atomen gemeinsam hat. So ist sowohl das H als auch das Cl in der Molekel H—Cl einbindig; in den Ionen  $H^+$  und  $Cl^-$  dagegen sind H und Cl nullbindig. In der  $H_2$ -Molekel schließlich, in welcher keinerlei elektrische Unsymmetrie vorliegt, sind beide H-Atome einbindig und nullwertig.

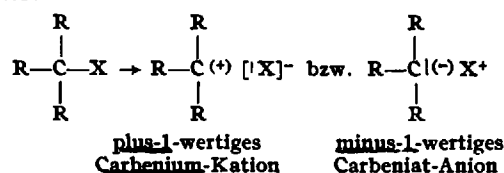
**5. Oniumtheorie. Kohlenstoffionen.** Diese Begriffspräzisierung ist u. a. wichtig für das Verständnis der sog. Oniumkomplexe. Verbindungen, die noch einsame Elektronenpaare besitzen, sind grundsätzlich befähigt, Verbindungen höherer Ordnung zu bilden. So entsteht z. B. durch Wechselwirkung zwischen den beiden Molekeln  $NH_3$  und HCl das Salz  $NH_4Cl$ , in welchem das Cl zum  $NH_4$  in ähnlicher Weise in Ionenbeziehung steht wie das Cl zum Na im Steinsalz. Da zwischen Ionen kein gemeinsames Elektronenpaar vorliegt, schreibt die Elektronentheorie keinen Bindestrich zwischen Cl und N. Der Vorgang ist wie folgt zu formulieren:



Es handelt sich also hier nicht um eine „Wertigkeitsänderung“ des Stickstoffs, sondern nur um einen Funktionswechsel von Elektronenpaaren: Das Proton gibt seine bisherige Elektronenanteiligkeit mit dem Cl auf und geht in das Elektronensystem des N über; am Cl entsteht so ein einsames Elektronenpaar, während ein bisher einsames Elektronenpaar des N bindend wird. An den Wertigkeiten, d. h. den Elektronenzugehörigkeiten, ändert sich dagegen nichts: Das minus-1-wertige, einbindige Cl bleibt minus-1-wertig und wird nullbindig, das bisher dreibindige N wird vierbindig, aber es bleibt minus-3-wertig, denn an seinem Elektronenbesitz ändert sich ja durch den Eintritt des Protons nichts. Das gesamte „komplexe“ Gebilde  $NH_4$  ist nunmehr der Träger der einen positiven Ladung, die das plus-1-wertige Proton mitbringt. Die vier Liganden des Stickstoffs sind sämtlich in der gleichen Weise an ihr Zentralatom gebunden, nämlich durch je ein Elektronenpaar. Während aber im  $NH_3$  jedes bindende Elektronenpaar dadurch zustande gekommen ist, daß sowohl H als auch N je ein Elektron beisteuerten (s. Tabelle 3), stammt das bindende Elektronenpaar zwischen N und dem vierten H ausschließlich von einem der Partner, nämlich vom N. Man

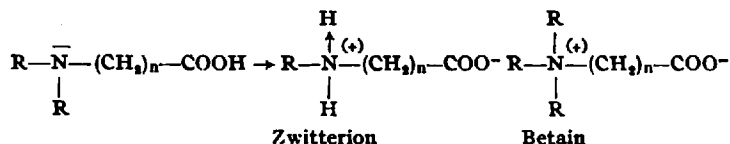
kann diese Genese, wie oben geschehen, durch einen vom Elektronen-„Donator“ ausgehenden Pfeilstrich symbolisieren ( $\rightarrow$ ). Der Unterschied im Zustandekommen der einzelnen N—H-Bindungen hat aber für das fertige Ion  $NH_4^+$  keine Bedeutung.

Komplexionen, bei denen wie beim  $NH_4$ -Kation das Zentralatom eine Bindung mehr betätigt, als seiner (negativen) Wertigkeitszahl entspricht, heißen Oniumkomplexe. Man kennt außer den Ammoniumkationen u. a. noch Phosphonium-, Oxonium- und Sulfoniumkationen. In den plus-1-wertigen Oxonium- und Sulfoniumkationen ist der Sauerstoff bzw. Schwefel dreibindig (nicht vierwertig!). Oniumkomplexe des Kohlenstoffs sind nach dieser Definition nicht möglich; sie müßten z. B. die Formel  $CR_3^+Cl^-$  besitzen, und eine solche Verbindung widerspräche dem Oktettprinzip, welches für Kohlenstoff und seine Nachbarn streng gilt. Die bei der Ionisierung von Verbindungen  $R_3C-X$  entstehenden Ionen mit dreibindigem Kohlenstoff:



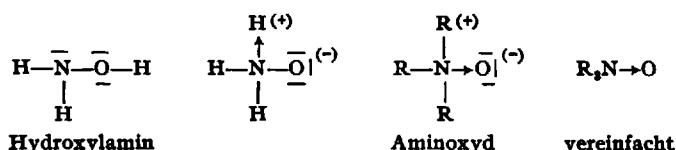
nennen wir mit *Dilthey* wegen ihres ungesättigten Charakters Carbenium- bzw. Carbeniat-Ionen. Hier sei erwähnt, daß molekulare Umlagerungen, bei denen eine optisch aktive Gruppe  $RR'R''C$  als Carbeniat-Anion wandert, unter Erhaltung der optischen Konfiguration erfolgen können: Das einsame Carbeniat-Elektronenpaar wirkt gleichsam als vierter Substituent.

**6. Zwitterionen und semipolare Einfachbindung.** Enthält eine Verbindung zugleich eine saure und eine zur Oniumkomplexbildung befähigte Gruppe mit einsamem Elektronenpaar, so kann innere Oniumsalzbildung stattfinden:



Man erhält auf diese Weise sog. Zwitterionen. Ersetzt man in der Zwitterionformel das H durch R, so erhält man die Formel der Betaine.

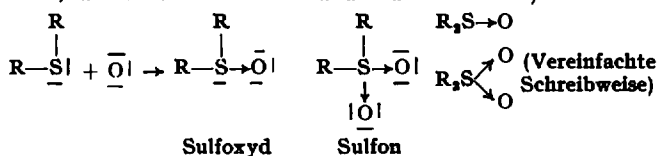
Eine innere Oniumsalzbildung besonderer Art ist bei Verbindungen vom Typus des Hydroxylamins denkbar:



Ersetzt man in der zwitterionischen Formel die 3H durch 3R, so erhält man die Formel der Aminoxyde. Man stellt letztere bekanntlich meistens in der Weise dar, daß man Amine mit sauerstoffabgebenden Mitteln behandelt. Dabei lagert sich das einsame N-Elektronenpaar in das O-Sextett ein und ergänzt es zum Oktett. Diese Genese läßt sich am besten durch die obige Formel wiedergeben. Jedenfalls ist in den Aminoxyden der Sauerstoff nur durch ein Elektronenpaar an den Stickstoff gebunden. Der Stickstoff ist daher vierbindig (nicht fünf-wertig!).

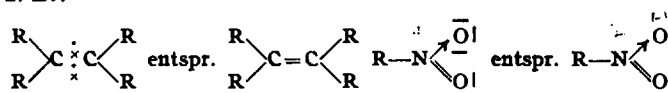
In der klassischen Schreibweise wurden die Aminoxyde mit Doppelbindung zwischen N und O formuliert. Von den beiden Strichen dieser Doppelbindung bedeutet aber, wie wir sehen, nur einer eine wirkliche Bindung, d. h. ein gemeinsames Elektronenpaar. Der andere „Strich“ steht für eine Ionenbeziehung, wird also in der elektronischen Schreibweise nicht als Strich symbolisiert. Man nennt die Beziehung zwischen N und O in den Aminoxyden eine semipolare Bindung (nicht Doppelbindung!).

Semipolare Bindungen enthalten auch die Sulfoxyde und Sulfone (einschließlich der schwefligen Säure, der Sulfin-säuren, der Schwefelsäure und der Sulfonsäuren):

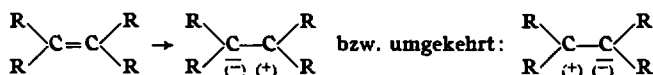


Daß alle diese Verbindungen keine wirklichen Doppel-, sondern nur (semipolare) Einfachbindungen enthalten, ist für ihr reaktives Verhalten von ausschlaggebender Bedeutung<sup>17)</sup>.

**7. Die echte Doppelbindung.** Echte Doppelbindungen sind dadurch charakterisiert, daß die betreffenden beiden Atome zwei Elektronenpaare, also vier Elektronen gemeinsam besitzen. Dies ist u. a. der Fall bei der Äthylen-, Carbonyl-, Azo- und Azomethingruppe. Die Acetylen- und die Nitrilgruppe enthalten demgemäß echte dreifache Bindungen. Die Nitrogruppe formuliert man mit einer doppelten und einer semipolaren Bindung. Also z. B.:

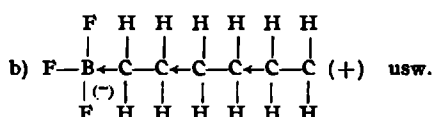
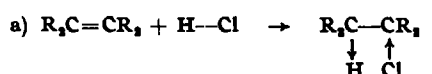


Es hat sich nun gezeigt, daß sich die zwei Elektronenpaare einer echten Doppelbindung in vieler Hinsicht verschieden verhalten. Da für den Zusammenhalt der Atome in einer Molekel an und für sich ein Elektronenpaar ausreichen würde, spricht auf äußere Einflüsse praktisch nur das andere Doppelbindungselektronenpaar an, dieses aber verhältnismäßig leicht. Während die Polarisierung einer einfachen Bindung im Grenzfalle zur Bildung der betr. Ionen führt, besteht die Grenze der Polarisierung einer echten Doppelbindung in der Bildung von Zwitterionen:



Die „polaren Grenzformeln“ eines Äthylens sind also Carbenium-Carbeniat-Formeln. Sie unterscheiden sich von der „gewöhnlichen“ Äthylenformel nur durch die Verteilung der Elektronen und durch das Vorhandensein bzw. Fehlen von Ladungsgegensätzen, sie sind also untereinander elektronen-isomer oder „elektromer“. Die durch „elektromere Verschiebungen“ aus den üblichen Doppelbindungsformeln formal hervorgehenden zwitterionischen Grenzformeln dienen in der Elektronentheorie in ähnlicher Weise zur Beschreibung des reaktiven Verhaltens der ungesättigten Verbindungen, wie man die Umsetzungen an einfachen Bindungen als krypto-ionische Vorgänge darstellen kann.

Auch bei den Reaktionen an Mehrfachbindungen werden die Grenzen der Polarisierung, d. h. die (zwitter-)ionischen Anordnungen, durchaus nicht vollständig vorgebildet, sondern den Umsetzungen gehen nur elektromere Verschiebungen „in Richtung auf die polaren Formeln“ voraus. Gleichwohl ist auch hier die Veranschaulichung durch die Grenzformeln berechtigt und von heuristischem Wert. Additionen wie z. B. die von HCl an ein Olefin werden demnach gemäß a), Polymerisationen (z. B. unter der Wirkung von BF<sub>3</sub>) gemäß b) formuliert, wobei ein Pfeilstrich → je ein Elektronenpaar bedeutet, welches von einem bei der Reaktion „krypto-ionisch“ negativ gewordenen Atom ausgeht:

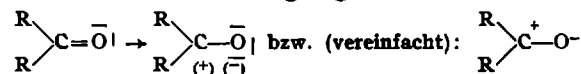


Für die krypto-ionische Auffassung der (durch polare Verbindungen wie BF<sub>3</sub> katalysierbaren) Polymerisation spricht, daß sie durch CH<sub>3</sub>-Radikal nicht beeinflusst wird<sup>18)</sup>; die Photopolymerisation dagegen verläuft überwiegend nach einem radikalischen Chemismus (vgl. Abschnitt 12).

Die von der chemischen Elektronentheorie seit längerer Zeit benutzte Vorstellung der elektromeren Verschiebung von Elektronenpaaren bei Reaktionsabläufen an Mehrfachbindungen wird von der Quantentheorie heute wie folgt erklärt:

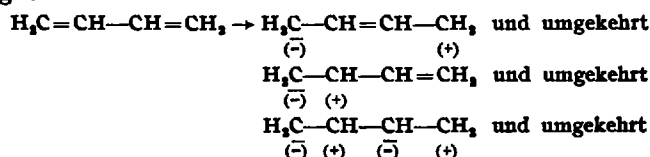
Zwischen zwei Atomen können nicht mehr als zwei Elektronen eine um die Bindungsrichtung rotations-symmetrische Eigenfunktion haben. Ein derartiges Elektronenpaar nennt man ein σ-Elektronenpaar. Jede einfache Bindung besteht aus σ-Elektronen. Sind den beiden Atomen mehr als zwei Elektronen gemeinsam (in der Doppelbindung vier), dann lassen sich nur zwei davon als σ-Elektronenpaar beschreiben. Die Eigenfunktion der (beiden) anderen nimmt eine andere Form an, und zwar ist sie nicht-symmetrisch in bezug auf die Bindungsrichtung. Man nennt Elektronen der letzteren Art π-Elektronen<sup>19)</sup>. Die π-Elektronen sind wie die σ-Elektronen normalerweise in ihren Spins paarweise kompensiert. Die π-Elektronen haben ihre kleinste Energie, wenn die an der Doppelbindung stehenden Substituenten in einer Ebene liegen. Die Ursache für die Stabilität von cis-trans-isomeren Formen folgt also aus dem Energiegewinn, den die π-Elektronen bedingen, wenn das betreffende Äthylen eine Konfiguration annimmt. Andererseits sind die π-Elektronen diejenigen, an denen sich die elektromeren Verschiebungen bei Reaktionsabläufen vollziehen. Die quantenmechanischen Rechnungen über die Polarisierbarkeiten von Doppelbindungen haben zunächst nur qualitativen und abschätzenden Charakter, doch besteht darüber kein Zweifel mehr, daß die (experimentell abgeleiteten) Vorstellungen der chemischen Elektronentheorie sich durchaus bestätigen.

In ähnlicher Weise wie die Äthylengruppe vermögen sich auch andere Mehrfachbindungen in Richtung auf zwitterionische Elektronenanordnungen zu polarisieren. Bei unsymmetrischen Doppelbindungen, namentlich zwischen verschiedenartigen Atomen, erfolgt die Polarisierung vorzugsweise in einer Richtung. Während sich eine Äthylen-gruppe grundsätzlich nach dem einen wie nach dem anderen C-Atom hin polarisieren kann, vermag sich z. B. die Carbonylgruppe nur in der Weise „aufzurichten“, daß das π-Elektronenpaar der C=O-Doppelbindung nach dem elektronen-affineren Sauerstoff hinübergezogen wird:



Der Umstand, daß in derartigen Gruppen die Richtung der Polarisierung von vornherein feststeht, ist für das Verhalten und die Eigenschaften von Carbonylverbindungen usw. von ausschlaggebender Bedeutung<sup>20)</sup>.

Wenn mehrere Doppelbindungen miteinander „konjugiert“ sind, z. B. zu offenen Polyenen, so wächst die Anzahl der Elektromerisierungsmöglichkeiten rasch an, und zwar wie man leicht sieht, rascher als die Kettenlänge. Für Butadien sind z. B. folgende elektromere Grenzformeln möglich:



<sup>18)</sup> Melville, Nature, London 141, 898 [1938].

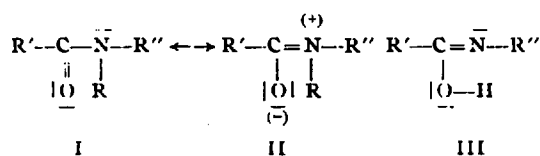
<sup>19)</sup> Wir bevorzugen die von E. Hückel a. a. O. begründete Bezeichnung σ- bzw. π-Elektronen. O. Schmidt benutzt bei seinen quantenmechanischen Modellbetrachtungen die Namen „A- bzw. B-Elektronen“, andere Autoren sprechen wieder von „Elektronen erster bzw. zweiter Art“.

<sup>20)</sup> Vgl. Buch S. 111 ff.

<sup>17)</sup> S. Buch S. 45, 51, 60, 92, 122, 131, 169, 182, 194.

Das Wesen der Konjugation besteht darin, daß die  $\pi$ -Elektronen ein „Ausbreitungsbestreben“ haben. Wenn mehrere Doppelbindungen direkt oder über je eine einfache Bindung einander benachbart sind, so bleiben die  $\pi$ -Elektronen nicht auf bestimmte Stellen der Molekel lokalisiert, sondern sie sind bestrebt, „Molekularbahnen“ um sämtliche miteinander konjugierten Atome zu beschreiben, d. h. ihre Eigenfunktionen suchen, „molekulare Eigenfunktionen“ zu werden. Dies wird dann völlig erreicht, wenn die Molekel die ebene Anordnung annimmt. Zugleich ist damit wieder das Minimum an freier Energie erreicht. Sämtliche  $\pi$ -Elektronen eines konjugierten Systems bilden also, wenn dies irgend möglich ist, eine gemeinsame  $\pi$ -Elektronenwolke, innerhalb deren die polaren Grenzformeln, aber auch die „gewöhnliche“ Formel nur spezielle Anordnungsmöglichkeiten symbolisieren.

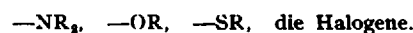
**8. Der elektromere Effekt.** Wenn an einer Doppelbindung ein Atom mit einsamen Elektronen steht, dann können letztere in die  $\pi$ -Elektronenwolke des Mehrfachbindungssystems eingreifen. Wir betrachten dies am Beispiel der Carbonamidgruppe:



Wir sahen oben, daß die C=O-Doppelbindung eine gewisse Neigung hat, sich in Richtung auf die polare Formel „aufzurichten“, und im Abschnitt „Oniumtheorie“ besprachen wir, daß das einsame N-Elektronenpaar der Amino-Gruppe bestrebt ist, „anteilig“ zu werden. Diese beiden Tendenzen können hier ineinandergreifen. Das Elektronensystem verschmilzt deshalb zu einer Einheit und stellt sich auf eine Zwischenlage ein, die durch die „gewöhnliche“ Formel I und die zwitterionische Formel II eingegrenzt wird. Formel II ist das „Betain“ des mit der gewöhnlichen Carbonamidformel tautomeren Iminohydrins III. Wie weit die elektromere Verschiebung in Richtung auf Formel II vor sich geht, hängt von den sonstigen Substituenten ab. Sie ist jedenfalls stets vorhanden und macht sich u. a. im Dipol-Moment bemerkbar<sup>21)</sup>. Die wirkliche Elektronenverteilung in einer CO—NR-Gruppe liegt jedenfalls zwischen den durch die elektromeren Formeln I und II symbolisierten Extremlagen. Man schreibt dies in der Weise, daß man die Grenzformeln durch das Zeichen  $\longleftrightarrow$  verbindet<sup>22)</sup>. Beide Formeln beschreiben gemeinsam eine einheitliche Form, im Gegensatz zur Tautomerie, bei der jeder Formel eine für sich existenzfähige Form entspricht. Man nennt heute den sich zwischen elektromeren Formeln einstellenden Zwischenzustand der  $\pi$ -Elektronenwolke Mesomerie<sup>23)</sup>. Arndt hatte früher von einer „Zwischenstufe“ gesprochen, Weitz von „unvoll-

ständiger Heteropolarität“, Ingold vom „electronic strain“ bzw. „permanent state of polarity“. Die physikalische Ursache der Mesomerie ist die „Ausbreitungs-Tendenz“ der  $\pi$ -Elektronen, der sog. „elektromere Effekt“.

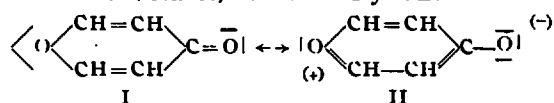
Man unterscheidet beim elektromeren oder E-Effekt zwischen dem +E-Effekt derjenigen Gruppe (im obigen Beispiel NR-), die für die Mesomerie ein einsames Elektronenpaar zur Verfügung stellt, und dem —E-Effekt derjenigen Gruppe (hier CO), die ein Elektronenpaar zu sich hinüberzieht. Substituenten mit +E-Effekt sind grundsätzlich alle Gruppen oder Atome, die ein einsames Elektronenpaar für eine Mesomerie zur Verfügung stellen können, also vor allem:



Substituenten mit —E-Effekt sind Gruppen mit echten Mehrfach-Bindungen, also

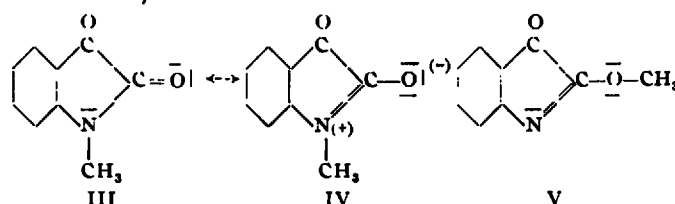
C=O, C=N, C=S, C≡N, N=O; nicht dagegen S→O, N→O (denn diese enthalten senipolare Einfach-Bindungen, vgl. Abschn. 6).

Symmetrische Doppelbindungen wie C=C und N=N haben amphoterer Charakter; sie dienen vor allem als „Leiter“ des E-Effektes, z. B. im Pyron:



An den Pyronen wurde das Mesomerieprinzip von F. Arndt<sup>24)</sup> erstmalig entwickelt. Man kann an einem Derivat des Pyrons sehr schön zeigen, daß die Mesomerie auch hier mit Verringerung der freien Energie verknüpft ist: Die Verbrennungswärme der betr. Verbindung ist geringer, als sich für jede der Grenzformeln, also auch für die „übliche“ Formel entspr. I, berechnet<sup>25)</sup>.

Sehr wichtig ist der Einfluß der Mesomerie auf den Zusammenhang zwischen Lichtabsorption und Konstitution<sup>26)</sup>. Da für die Lichtabsorption nicht die Reihenfolge der Atome, sondern das Elektronensystem verantwortlich ist, läßt sich aus vergleichenden Lichtabsorptionsmessungen bei Carbonamiden zuweilen über die Lage der Mesomerie etwas aussagen. So zeigt z. B. nach neueren Messungen das N-Methyl-isatin einen Absorptionsverlauf, der der Absorption des O-Methylisatins V sehr ähnlich und ihm gegenüber nur wenig verschoben ist<sup>27)</sup>.



Daraus ist zu folgern, daß das Elektronensystem des N-Methyl-Derivates von dem des O-Methyläthers V nicht weit verschieden ist. In der Mesomerie des N-Derivates III  $\longleftrightarrow$  IV überwiegt also die zwitterionische Formel IV. Hierfür sprechen auch sonstige chemische und physikalische Gründe<sup>28)</sup>.

<sup>21)</sup> S. z. B. W. D. Kumler u. C. W. Porter, J. Amer. chem. Soc. **56**, 2549 [1934].

<sup>22)</sup> Dieses Symbol wurde inzwischen in die „Redaktionellen Richtlinien“ der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft aufgenommen.

<sup>23)</sup> Herr A. Kirmann, Straßburg, machte mich inzwischen darauf aufmerksam, daß die Vokabel „mésomérie“ erstmalig von Cornillot benutzt wurde, u. zw. zur Kennzeichnung des eigentümlich „plastischen“ Zustandes von Verbindungen, die zur Ring-Ketten-Tautomerie befähigt sind; vgl. Ann. Chim. France [10] **7**, 267 [1927]. Im heutigen Sinne und als Abgrenzung gegen den Tautomerie-Begriff wurde die Vokabel „mesomerism“ von C. K. Ingold (ohne Kenntnis der Cornillotschen Arbeiten) neu eingeführt; vgl. J. chem. Soc. London **1933**, 1124 (lt. frdl. Privatmittlg.). In das deutsche Schrifttum wurde das Wort „Mesomerie“ von F. Arndt u. B. Eistert eingeführt, vgl. Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 2392, Fußn. 24 [1936]. E. Hückel übernahm die Vokabel unter Hinweis auf Arndt u. Eistert in das physikalische Schrifttum; vgl. Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **48**, 764 [1937].

<sup>24)</sup> F. Arndt, Ber. dtsh. chem. Ges. **57**, 1906 [1924]; **63**, 2964 [1930].

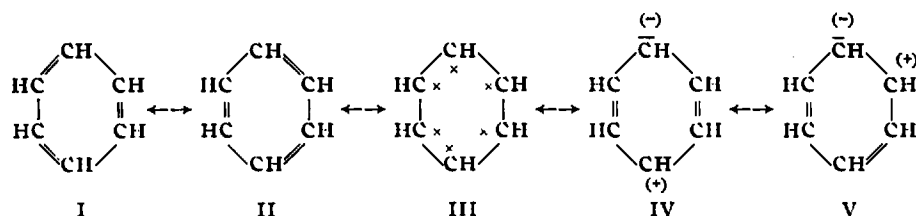
<sup>25)</sup> L. Lorenz u. Sternitzke, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **40**, 501 [1934]; F. Arndt, G. Martin u. J. Partington, J. chem. Soc. London **1935**, 602.

<sup>26)</sup> F. Arndt u. B. Eistert, Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 2040 [1938]. Vgl. auch H. Biltz, ebenda **72**, 807 [1939].

<sup>27)</sup> R. G. Ault, E. L. Hirst u. R. A. Morton, J. chem. Soc. London **1935**, 1653. Die früheren Befunde von Hartley u. Dobbie, ebenda **75**, 640 [1889], daß die beiden isomeren Methylätherivate grundverschiedene Absorption hätten, beruhten darauf, daß jene Autoren ein Zersetzungsprodukt des O-Äthers in Händen hatten. Alle hieraus gezogenen Folgerungen sind also hinfällig! Vgl. auch H. Ley u. H. Specker, Ber. dtsh. chem. Ges. **72**, 192, 201 [1939]; K. A. Jensen, J. prakt. Chem. N. F. **161**, 177 [1938]; F. Arndt u. B. Eistert, Ber. dtsh. chem. Ges. **72**, 202 [1939].

Zur Klärung von Tautomerie- und sonstigen stofflichen Isomerie- und Konstitutionsproblemen ist die Lichtabsorptionsmethode nur in denjenigen Fällen geeignet, in welchen die Elektronenanzordnung (die ja Ursache der Absorptionsform ist) zwangsläufig mit der Reihenfolge der Atome (die man bestimmen will) gekoppelt ist, also z. B. beim freien Acetessigester (vgl. oben und Abschnitt 10, Mitte), dagegen führt sie bei CO—NH-Gruppen leicht zu Irrtümern<sup>28)</sup>.

**9. Aromatische Mesomerie.** Ein Sonderfall von Mesomerie liegt in den aromatischen Verbindungen vor. Die beiden *Kekulé*-Formeln I und II des Benzols symbolisieren extreme Anordnungsmöglichkeiten der  $\pi$ -Elektronenwolke; sie sind also elektromere Grenzformeln. Die Mittellage der  $\pi$ -Elektronen, die sich bei den offenen Polym-Kohlenwasserstoffen durch die „gewöhnliche“ Formel annähernd wiedergeben läßt, ist hier überhaupt nicht durch eine Strichformel symbolisierbar. Man kann allenfalls die  $\pi$ -Elektronenpaare in Einzelelektronen „entkoppeln“ und erhält so eine Formel III, in welcher allerdings zu berücksichtigen ist, daß der Gesamtspin = Null ist, d. h. alle Elektronen sich paarweise kompensieren.



Außer den beiden *Kekulé*-Formeln ergeben sich aber noch weitere Elektromerisierungsmöglichkeiten, nämlich zu polaren Formeln IV und V. Formel IV erinnert an die *Dewar*-Formel der klassischen „Valenz“-Lehre, nur ist hier an Stelle der „zentrischen Valenz“ eine Ionenbeziehung geschrieben. Den polaren Formeln IV und V kommt Bedeutung für die Beschreibung des reaktiven Verhaltens des Benzols, z. B. für die Substitutionsreaktionen zu<sup>29)</sup>.

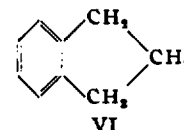
Die „elektromer-krypto-ionische“ Auffassung der Substitutionsreaktionen führte nicht nur zu einem Verständnis der klassischen Substitutionsregeln (von *Vorländer* u. a.), sondern gestattete auch die Ausnahmen zu erklären und sogar Voraussagen klassisch nicht verständlicher Reaktionen zu machen; z. B., daß die Sulfoxyd- und die Nitrosogruppe nach ortho und para statt nach meta dirigieren. Ferner sind Aussagen über relative Substitutionsgeschwindigkeiten möglich usw.

Das Benzol ist also mesomer zwischen seinen sämtlichen elektromeren Grenzformeln. Mit der Mesomerie ist hier eine besonders große Verringerung der freien Energie verbunden: Während die Hydrierwärme einer C=C-Doppelbindung rund 30 kcal beträgt, findet man für die Hydrierung des Benzols zu Cyclohexan nur 45 kcal<sup>29)</sup>. — Ferner kann man am Benzol gut nachweisen, daß die Mesomerie mit einer Verkürzung der Atomabstände verknüpft ist. Die Abstände zwischen den Ring-C-Atomen sind kleiner, als sich aus den C=C- und C—C-Abständen im Äthylen und Äthan errechnet<sup>30)</sup>.

Der „typisch aromatische“ Charakter des Benzols beruht nicht nur auf der cyclischen Mesomerie, sondern vor allem darauf, daß an dieser gerade sechs  $\pi$ -Elektronen (= drei Elektronenpaare) beteiligt sind. Diese sechs  $\pi$ -Elektronen bilden aus hier nicht näher zu erörternden wellenmechanischen Gründen eine bevorzugte, in sich abgeschlossene Gruppierung<sup>31)</sup>. Das Cyclo-buta-dien und das Cyclo-oktatetraen haben deshalb keinen „aromatischen“

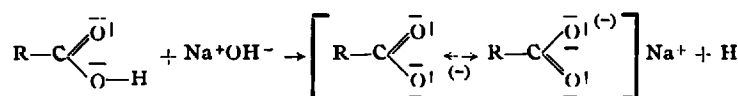
Charakter, weil sie weniger bzw. mehr als sechs  $\pi$ -Elektronen besitzen. Hinzu kommt, daß sich beim Cyclo-oktatetraen die ebene Anordnung nicht einstellen kann, weil hierbei eine zu große Spannung entstünde. Die  $\pi$ -Elektronen können also keine energie-arme ebene „Wolke“ ausbilden; deshalb ist die Verbindung energie-reich und reaktionsfähig<sup>31)</sup>.

Derartige sterische Einflüsse vermögen ganz allgemein den mesomeren Ausgleich cyclischer Systeme einzuschränken<sup>32)</sup>. Wenn z. B. einem Benzolring eine Trimethylenkette angegliedert ist, wie dies im Hydrindin VI der Fall ist, so erzwingen die tetraedrisch orientierten  $\sigma$ -Elektronen des alicyclischen Fünf-



ringes eine Bevorzugung der in Formel VI wiedergegebenen Folge von Doppel- und Einfachbindungen. Es „siegen“ hier also die  $\sigma$ -Elektronen über das Ausgleichsbestreben der  $\pi$ -Elektronen, und der Benzolring des Hydrindens hat deshalb keinen ausgeprägten aromatischen Charakter. Dieser Effekt wird nach seinen Entdeckern der *Mills-Nixon*-Effekt genannt.

**10. Mesomerie in Anionen.** Wird in der Carboxylgruppe einer Carbonsäure das Proton, z. B. durch Zugabe von Alkali, abionisiert, so erhält man ein Salz, in welchem das Alkalimetall-Kation in Ionenbeziehung zum Carbonsäure-Anion tritt. Das Metall ist also an keines der O-Atome der Carboxylgruppe „gebunden“, d. h. es liegen keine gemeinsamen Elektronen zwischen Metall und irgendeiner Stelle der organischen Molekel vor. Deshalb stellt sich ein Ausgleich der  $\pi$ -Elektronen zwischen den beiden O-Atomen unter Vermittlung des Zentral-C-Atoms ein. Röntgenaufnahmen zeigen, daß beide O-Atome vom C-Atom gleich weit entfernt sind<sup>33)</sup>. Es liegt ein mesomeres Anion vor:



Die starke Acidität der Carboxylgruppe rührt z. T. von der „Verteilung“ auf beide O-Atome her: Der elektromere Effekt erhöht die Protonbeweglichkeit<sup>34)</sup>.

Die „acidifizierende Wirkung“ eines Substituenten ist aber auch hier (wie stets) überwiegend induktiver Natur (vgl. Abschnitt 3), doch ist die elektromer-acidifizierende Wirkung dort, wo ein E-Effekt mitwirken kann, nicht zu vernachlässigen<sup>34)</sup>.

Ähnliche Verhältnisse ergeben sich bei den Anionen von  $\beta$ -Dicarbonyl-Verbindungen, z. B. von  $\beta$ -Diketonen oder Acetessigester. Wir wollen hier den Unterschied zwischen der Tautomerie einer freien  $\beta$ -Dicarbonylverbindung und der Mesomerie ihrer Anionen ausführlicher besprechen<sup>35)</sup>.

Ein freies, unsymmetrisches  $\beta$ -Diketon kann in drei verschiedenen Formen auftreten, in der eigentlichen Diketon-Form II und in zwei Enol-Formen I und III. Jede ist für

<sup>28)</sup> Vgl. E. Hückel, a. a. O.

<sup>29)</sup> Vgl. Buch S. 100 ff. Dort Literatur. Ferner: F. Arndt u. B. Eistert, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 202 [1939].

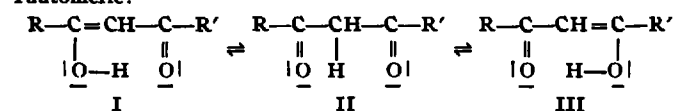
<sup>30)</sup> L. Pauling, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A. 18, 293 [1933]. S. a. Bragg, Z. anorg. allg. Chem. 90, 246 [1914].

<sup>31)</sup> F. Arndt u. C. Martius, Liebigs Ann. Chem. 499, 252 [1930]. Zusammenfassende Darstellung s. Buch S. 47, 98 u. F. Arndt, C. R. annuel de la Soc. Turque des Sciences Physiques et Naturelles 4, 48, besonders 65, Fußnote 2 [1935/36] (in deutscher Sprache!).

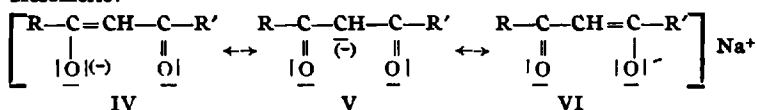
<sup>32)</sup> F. Arndt u. C. Martius, a. a. O.; Buch S. 126 ff.

sich existenzfähig und von den anderen charakteristisch unterschieden. In flüssiger Phase stehen sie miteinander im Tautomeriegleichgewicht. Beim Übergang einer Form in eine andere ändern sich sowohl die Atomlagen als auch die Verteilung der Bindungen.

## Tautomerie:



## Mesomerie:



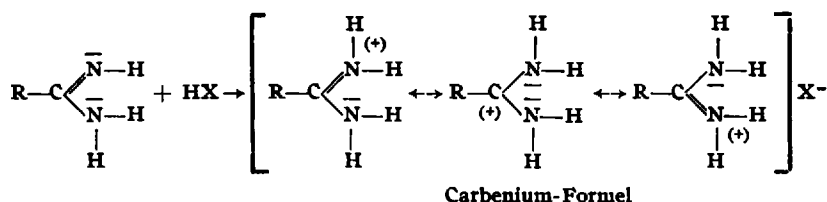
Die verschiedenen Anordnungen der Elektronen werden durch den an der einen oder anderen Stelle gebundenen Wasserstoff fixiert. Zur Umwandlung einer Form in eine andere bedarf es daher der Überwindung eines „prototropen Arbeitsaufwandes“, wozu ein genügend großer elektromerer Effekt erforderlich ist. Die mehr oder weniger große Lebensdauer der tautomeren Formen beruht jedenfalls darauf, daß jede Form von der anderen und vom Gleichgewichtsgemisch durch einen Energieberg getrennt ist.

Entfernt man nun durch Zugabe von Alkalilauge das Proton, so erhält man ein Anion, in welchem kein prototroper Arbeitsaufwand und damit keine Energieberge mehr zu überwinden sind. Der elektromere Effekt führt zur Mesomerie, d. h. wir erhalten, gleichgültig von welcher tautomeren Form wir ausgegangen sind, ein einheitliches Anion („Syn-Ion“<sup>36)</sup>), dessen Elektronenverteilung durch die beiden Enolat-Grenzformeln IV und VI eingrenzend beschrieben wird, wobei die Keto-Carbeniat-Formel V „Durchgangsstation“ ist.

Die Molekel befindet sich dann in einer „Energie-Mulde“ zwischen den energie-reicheren formulierbaren Grenzanordnungen.

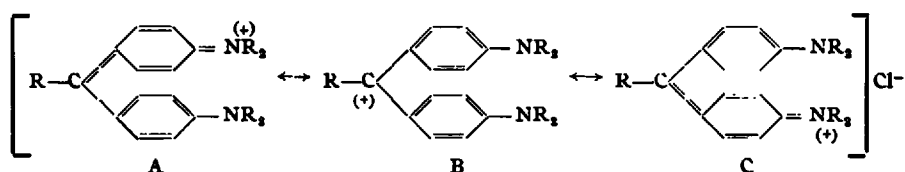
Dies gilt für das fertige Anion einer sauren, tautomeriefähigen Verbindung. Im Augenblick der Ablösung des Protons, d. h. beim Anion „in statu nascendi“, kann man mit dem Auftreten der wirklichen Enolat- bzw. Ketoanionen rechnen<sup>37)</sup>. Denn da die Atomlagen in der freien Keto- und Enolform verschieden voneinander und von der im mesomeren Anion sind, braucht der Übergang in die mesomere Energiemulde eine, wenn auch nur äußerst kurze Zeit. Diese reicht aber in manchen Fällen aus, um Reaktionen zuzulassen, die in fertigen Anionen nicht erfolgen. Z. B. reagiert fertiger Natriummalonester nicht mit Benzaldehyd, während das Malonester-Anion „in statu nascendi“, wie es im Reaktionsknäuel Malonester + Benzaldehyd + Natriumacetat auftritt, Benzal-malonester liefert<sup>38)</sup>.

**11. Mesomere Kationen.** Ähnlich wie bei organischen Anionen begegnen wir auch in zahlreichen organischen Kationen der Erscheinung der Mesomerie. Grundtypus hierfür sind die Amidoniumsals, die sich aus Amidinen und Säuren in ähnlicher Weise bilden wie die Ammoniumsalze aus Aminen und Säure:



Hier verteilt sich die Basizität oder die Oniumfunktion gleichsam auf beide  $\text{NH}_2$ -Gruppen, wobei die Carbenium-Formel die „Durchgangsstation“ ist. Letztere bestimmt übrigens das reaktive Verhalten dieser Salze<sup>39)</sup>.

Von den Amidoniumsalsen leiten sich zahlreiche andere mesomere Kationen ab: Schiebt man zwischen die beiden  $\text{NH}_2$ -Gruppen und das Zentral-C-Atom z. B. je einen Benzolkern ein, so erhält man die Grenzformeln für Diphenylmethan-Farbstoffe vom Typus des Malachitgrüns:



Die Formeln A und C sind die „chinoiden“ Formeln der klassischen Strukturlehre in modernem Gewande, während die „Durchgangsformel“ B das von der *Dilthey-Wizingerschen* Lehre benützte Symbol darstellt. Beide Formulierungsweisen sind, da sie nur elektromere Grenzformeln eines mesomeren Systems sind, grundsätzlich gleichberechtigt, und es ist lediglich eine Frage der Zweckmäßigkeit und des Registrierprinzips, welcher man den Vorzug gibt. Die Farbe derartiger Verbindungen steht zwar formal mit der „koordinativen Ungesättigtheit“, d. h. der Dreibindigkeit des Zentral-C-Atoms in Formel B, in Zusammenhang, aber ihre physikalische Ursache beruht auf der leichten Anregbarkeit der  $\pi$ -Elektronen aus der „merichinoiden“ Mesomerie<sup>40)</sup>. Hierauf kann in diesem Rahmen nicht näher eingegangen werden. Es sei nur erwähnt, daß die Auxochrome-Wirkung von Substituenten überwiegend elektromerer Natur (nicht induktiv) ist: Auxochrome sind Gruppen mit +E-Effekt, Antiauxochrome solche mit -E-Effekt<sup>41, 42)</sup>. Die im Jahre 1935 gemachte Voraussage<sup>41)</sup>, daß in der „Zwischenstufen“ (= Mesomerie)-Lehre erstmalig „eine Einsatzmöglichkeit der Physik in das alte Problem Konstitution und Farbe“ gegeben sei, ist inzwischen durch einige Arbeiten theoretischer Physiker bestätigt worden<sup>43)</sup>. Vgl. auch die neueren Arbeiten von *M. Pestemer* sowie *G. Kortüm*.

**12. Freie Radikale.** Besetzt man am Kohlenstoffatom (s. Tabelle 3) nur drei der vier verfügbaren Außenelektronen mit anderen Atomen oder Gruppen, so erhält man die Formel eines freien Methylradikals:

<sup>36)</sup> Vgl. Buch S. 66, 137, 185 (204).

<sup>37)</sup> Buch, S. 186 ff. Wenn man von dem Oscillations-Modell *A. v. Baeyers* absieht (vgl. *Liebigs Ann. Chem.* **354**, 152 [1907]), so ist der Zusammenhang zwischen merichinoidem Zustand und Farbigkeit wohl zuerst von *E. Weitz* klar ausgesprochen worden (vgl. *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **34**, 538 [1928]). Die Beziehungen zwischen der *Arndtschen* „Zwischenstufen“-Theorie und der Lichtabsorption wurden erstmals von *Arndt u. Lorenz* angedeutet (*Ber. dtsch. chem. Ges.* **63**, 3121 [1930]). Der Ausbau dieser Anschauung erfolgte dann in der Zusammenarbeit von *Arndt und Eistert*.

<sup>38)</sup> *B. Eistert*, diese Ztschr. **49**, 33 [1936].

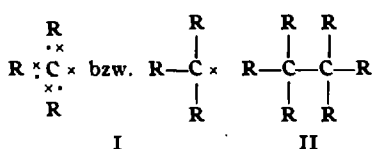
<sup>39)</sup> *C. R. Bury*, *J. Amer. chem. Soc.* **57**, 2115 [1935]. Vgl. ferner *G. Schwarzenbach*, *Helv. chim. Acta* **20**, 490 ff. [1937].

<sup>40)</sup> Siehe namentlich *Th. Förster*, diese Ztschr. **52**, 223 [1939].

<sup>36)</sup> *Ch. Prévost u. A. Kirmann*, *Bull. Soc. chim. France* [4] **49**, 194 [1931]. Vgl. *F. Arndt u. B. Eistert*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **72**, 207 [1939].

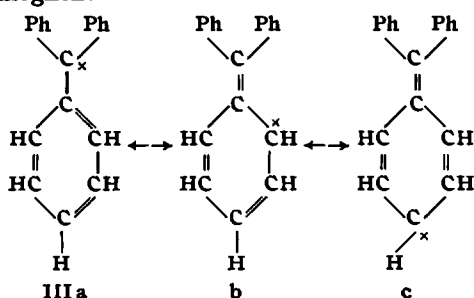
<sup>37)</sup> *F. Arndt u. C. Martius*, a. a. O. 252–253. Vgl. *K. A. Jensen*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **72**, 209 [1939]; Buch S. 42 u. 125.

<sup>38)</sup> *Eugen Müller u. Mitarb.*, *Liebigs Ann. Chem.* **491**, 251 [1931]; **515**, 97 [1935]; *F. Arndt u. B. Eistert*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **69**, 2383 [1936]; **71**, 1547 [1938].



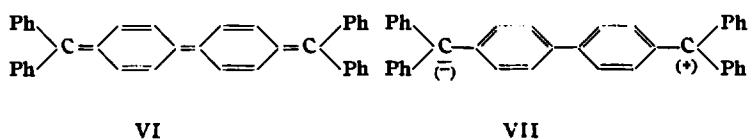
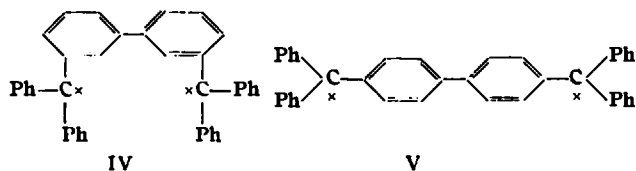
Das Zentral-C-Atom ist in den Methylradikalen dreibindig. Da ein unkompenziertes Einzelelektron übrigbleibt, zeigt das Radikal Paramagnetismus<sup>44)</sup>. Das magnetische Verhalten ist das einzige eindeutige Kennzeichen für wirkliche Radikalnatur einer Molekel.

Freie aliphatische Radikale haben eine äußerst kurze Lebensdauer. Das einsame Einzelelektron sucht sich mit seinesgleichen zu einem Paar (unter Spin-Kompensation, s. oben) zu vereinigen, und deshalb erfolgt, wenn keine anderen Umsetzungsmöglichkeiten gegeben sind, Dimerisierung zum betr. Äthan II. Dagegen sind freie Radikale in solchen Fällen im Gleichgewicht mit ihren Dimeren existenzfähig, wenn das einsame Einzelelektron nicht auf ein bestimmtes Atom lokalisiert, sondern Teil einer größeren  $\pi$ -Elektronenwolke ist, an dessen Mesomerie es sich beteiligt. Für das Trityl-Radikal sind u. a. folgende Grenzformeln möglich:



Das Radikal ist infolge der Mesomerie energieärmer, als einer Verbindung mit fixierter Lage des einsamen Elektrons entspräche<sup>45)</sup>. Der Gewinn an „Mesomerie“-Energie beim Übergang aus der tetraedrischen (Hexaphenyläthan) in die ebene Lagerung (Trityl) ist der Grund für den Zerfall der Äthan-Bindung und damit für die Stabilität des Radikals.

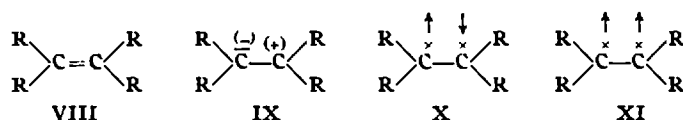
Verbindungen mit zwei unkompenzierten Einzelelektronen, also wirkliche Diradikale, sind in der Reihe der Kohlenwasserstoffe bisher nur in solchen Fällen nachweisbar gewesen, wenn ein „innerer Ausgleich“ der beiden Elektronen zu einem Paar nicht möglich ist, z. B. beim Kohlenwasserstoff IV:



Solche Verbindungen zeigen, wie erwartet, einen doppelt so hohen Paramagnetismus wie Monoradikale<sup>46)</sup>. Wenn aber innerhalb der Molekel eine Paarung der Einzelelektronen möglich ist, so wird kein Paramagnetismus gefunden. So ist z. B. der Kohlenwasserstoff V diamagnetisch, d. h. die beiden mit  $\times$  bezeichneten Elektronen haben anti-

parallelen Spin ( $\downarrow \uparrow$ )<sup>47)</sup>. Man muß die Verbindung daher chinoid gemäß VI schreiben; als elektromere Grenzformeln kommen ferner Carbenium-Carbeniat-Formeln wie VII in Betracht<sup>48)</sup>.

Ähnliches gilt für gewöhnliche Äthylene. Die Ansicht, die Äthylene vermöchten u. U. als echte Diradikale aufzutreten, ist rein hypothetisch. Das zur Stützung dieser Annahme herangezogene paramagnetische Inkrement der Doppelbindung zeigt nicht das charakteristische Verhalten eines Radikal-Paramagnetismus, sondern beruht auf anderen Ursachen<sup>49)</sup>. Dagegen ist in manchen Fällen mit der Möglichkeit zu rechnen, daß das  $\pi$ -Elektronenpaar unter Erhaltung der Spin-Kompensation „gelockert“ oder „loser gekoppelt“ ist. Das ist besonders bei solchen Reaktionen der Fall, die durch Licht oder freie Metalle katalysiert werden. Zur Mesomerie eines Äthylens gehören also außer der „gewöhnlichen“ Formel VIII und den polaren Formeln IX noch die „gelockerte“ Formel X, während die echte Diradikal-Formel XI unter den gewöhnlichen Bedingungen keine Rolle für die Beschreibung der Verbindung spielt.



### Zusammenfassung.

Die Mesomerie, d. h. das „Ausweichen“ der  $\pi$ -Elektronen in Mehrfachbindungssystemen aus den formulierbaren Extremlagen in eine nicht mit den üblichen Mitteln symbolisierbare Zwischenlage, ist eine durch viele experimentelle Tatsachen geforderte und theoretisch grundsätzlich geklärte Erscheinung. Die Elektronentheorie und die auf ihr beruhende Formelsprache ermöglicht es, diesen Zwischenzustand eingrenzend zu beschreiben, indem man die Grenzen angibt, zwischen denen sich die  $\pi$ -Elektronenwolke dauernd „in der Schwebe“ hält. Die Grenzformelschreibweise für die Mesomerie hat den Vorteil, daß sie über die Elektronenbilanz klare Auskunft gibt; überdies sind die Grenzformeln meistens zugleich die Reaktionsformeln der mesomeren Verbindung.

Die konstitutionellen Voraussetzungen dafür, daß zwei (oder mehrere) isomere Formeln zueinander nicht im Verhältnis der Tautomerie, sondern in dem der Mesomerie stehen, sind folgende<sup>50)</sup>:

Die räumliche Reihenfolge aller aneinander wirklich gebundenen (d. h. nicht in Ionenbeziehung stehenden!) Atome muß gleich, und nur die Elektronenverteilung verschieden sein, und sämtliche an den Elektronenverschiebungen beteiligten Atome müssen in einer Ebene liegen können.

Ein mesomeres System ist energieärmer, als sich für jede der Grenzformeln errechnet. Der Übergang in eine mesomere „Energienmulde“ und der damit verbundene Energiegewinn ist für viele Reaktionen an Mehrfachbindungssystemen die treibende Kraft.

Die quantentheoretische Begründung für die Mesomerie und für ihre Symbolisierung durch Grenzformeln besteht darin, daß man die Gesamteigenfunktion der  $\pi$ -Elektronenwolke näherungsweise als „Resonanz“ zwischen den Eigenfunktionen behandeln kann, die den Grenzformeln entsprechen, so wie sich etwa in der Akustik der Klang einer Saite als Überlagerung einzelner Sinusschwingungen beschreiben und berechnen läßt.

[A. 30.]

<sup>44)</sup> Langevin u. Lewis, Chem. Reviews 1, 231 [1924]. Weitere Literatur s. Buch S. 146 ff. sowie Eugen Müller, Naturwiss. 25, 551 [1937].

<sup>45)</sup> Literatur s. Buch S. 149.

<sup>46)</sup> Eugen Müller, I. Müller-Rodloff u. W. Bunge, Liebigs Ann. Chem. 520, 235; 521, 89 [1935].

<sup>47)</sup> Eugen Müller u. Mitarb., ebenda 517, 142 [1935]; Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 2168 [1936].

<sup>48)</sup> B. Eistert, ebenda 69, 2395 [1936]; E. Hückel, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 48, 834 [1937].

<sup>49)</sup> Eugen Müller u. J. Dammerau, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 2564 [1937]; Buch S. 80 ff.

<sup>50)</sup> F. Arndt u. B. Eistert, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 206 [1939].