

Dieses Heft und seine Beiträge sind

## HANS MEERWEIN

zu seinem 70. Geburtstag am 20. Mai 1949 gewidmet

### Ein halbes Jahrhundert Ionenreaktionen in der organischen Chemie

Hans Meerwein zum 70. Geburtstag am 20. Mai 1949

Als *H. Meerwein* seine wissenschaftlichen Arbeiten begann, war die von *A. Kekulé* begründete organische Strukturlehre (1858) ziemlich abgeschlossen. 1874, also heute vor 75 Jahren, hatte sie durch *van't Hoff* und *Le Bel* eine gewaltige Ergänzung erfahren, aber auch die räumliche Vorstellung lag eigentlich in den Gedankengängen *Kekulé's* schon vor; was hinzukam, war die Festlegung der Bindungen des Kohlenstoffatoms in ganz bestimmten Raumrichtungen und die Deutung der optisch aktiven Verbindungen mit Hilfe dieser Vorstellung. Die geometrische Isomerie war schon ein Jahr früher durch *J. Wislicenus* aufgefunden und erklärt worden. *Adolf von Baeyer's* Spannungstheorie schloß sich an (1885), dann die cis-trans-Isomerie an gesättigten Ringsystemen. Was sich später noch an stereochemischen Regeln hinzufand, ist eigentlich alles schon in den Tetraedermodellen enthalten, denen man nun die letzte Entscheidung über Möglichkeit oder Unmöglichkeit einer bestimmten Struktur anvertraute. Diese Entwicklung hat 1934 mit der quantitativen Durcharbeitung der Modelle (*H. A. Stuart*) ihren vorläufigen Abschluß gefunden. Damit war die Statik der organischen Chemie fertig, an ihren Grundvorstellungen brauchte seitdem kaum etwas geändert zu werden.

Der Verlauf organischer Umsetzungen aber, ihre Richtung und ihre Geschwindigkeit, der Einfluß von Wärme, Katalysatoren und Lösungsmittel, kurz die ganze Dynamik blieb in tiefem Dunkel. Das Überraschende, das Unerwartete geschah alle Tage. Die Aufgliederung der organischen Molekel in ein träges, beständiges Kohlenwasserstoffgerüst und bestimmte funktionelle Gruppen, die ihre eigentümlichen Reaktionen geben und durch ihr Wechselspiel das Gesicht der Verbindung bestimmen, hatte sich zwar im allgemeinen bewährt. Aber man konnte nicht an der Erkenntnis vorbei, daß die gleiche Bindung in verschiedenen Stoffen ganz verschieden reagiert. Selbst das Kohlenstoffgerüst, das den heftigsten Angriffen widerstanden hatte, änderte sich mitunter bei einer harmlos scheinenden Reaktion. So war es bei den tertiären Glykolen (Pinakonen), beim Campher,

beim Hydrazobenzol und in vielen anderen Fällen. Hierdurch wurde sogar die Strukturbestimmung in Frage gestellt. Trotzdem mußten auch dabei Gesetzmäßigkeiten existieren, denn die Meister organischer Synthesen entwickelten ein überaus feines Gefühl dafür, welche von den vielen denkbaren Umsetzungen in

einem gegebenen Falle eintreten würde. Begründen konnten sie es aber nicht, und die Formeln gaben darüber keine Auskunft.

Ein freundlicher Zufall hat es geführt, daß genau vor 50 Jahren ein Gedanke aufgegriffen wurde, der hier weiterhilft. 1899 äußerte *P. Walden* bei der Diskussion der von ihm gefundenen Umlagerungserscheinungen die Vermutung, daß auch bei Reaktionen zwischen homöopolaren Bindungen elektrisch geladene Teilchen von Ionencharakter ausgetauscht werden könnten. Die experimentelle Begründung dieser Idee und ihre praktische Verwertung für die präparative Chemie möchten wir als die größte Leistung von *Hans Meerwein* ansehen.

#### Strukturchemische Arbeiten über Isomerie und über die Beständigkeit von Ringsystemen

*H. Meerwein* begann seine wissenschaftliche Arbeit an dem gleichen Institut, an dem *A. Kekulé* seine letzten Jahre gearbeitet hatte, in Bonn am Rhein, wo er sich auch im Juni 1908 habilitierte. Eine vermeintliche Isomerie bei nitrierten Phenylglutarsäuren, die sich mit den geltenden Strukturformeln nicht erklären ließ, wurde von ihm aufgeklärt: ein schwer abtrennbares Stellungsisomeres hatte sie vorgetäuscht. Später hat er noch einmal gegen eine „überzählige“ Isomerie Stellung genommen, die *Schlenk* und *Bergmann* bei der Hydrierung der Anthroensäure gefunden haben wollten. Hier war die Wasserstoff-Aufnahme teils über die Dihydrostufe hinausgegangen, teils hatte sich bei der Reaktion Kohlendioxyd abgespalten und es waren je nach den Bedingungen verschiedene Gemische entstanden, aber nicht isomere Individuen. Die klassischen Strukturformeln hatten in beiden Fällen Recht behalten.

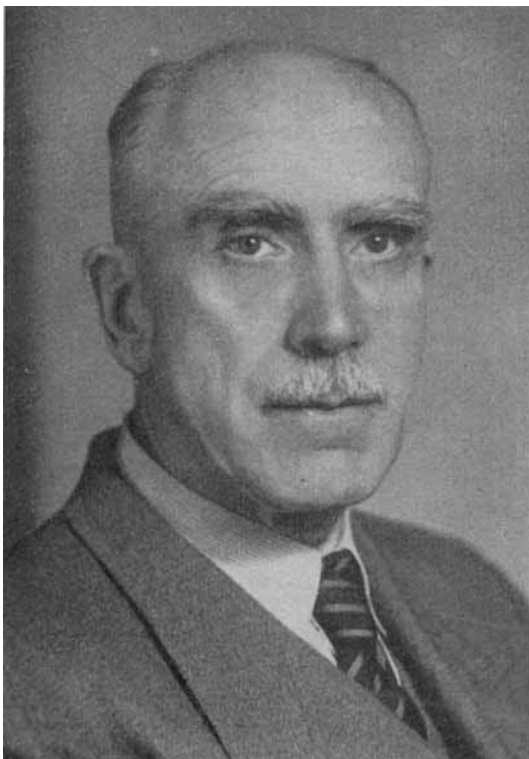
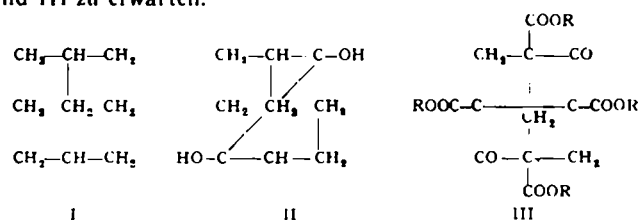


Foto-Mauss/Marburg

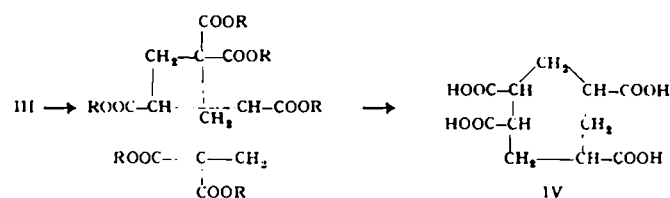
Einen wichtigen Beitrag zu der Beurteilung der Tetraedermodelle bildet die Synthese des Bicyclononans und seiner Derivate. Nach der Spannungstheorie, die an ebenen Bildern abgeleitet worden war, konnte dieser 9-Ring nicht sehr beständig sein; noch weniger war das von den tricyclischen Systemen II und III zu erwarten.



Indessen entstehen sie in guter, zum Teil hervorragender Ausbeute und sind sehr beständig, wenn sie einmal gebildet sind. An Raummodellen wird gezeigt, daß sie sich völlig spannungsfrei aufbauen lassen; die Anordnung der Kohlenstoffatome in I ist die gleiche wie im Diamantkristall. Später ist diese Synthese von *Prelog* noch zum Tricyclodecan weitergeführt worden, das als der vollständig hydrierte Elementarkörper des Diamantkristalls angesehen werden muß und daher den Namen Diamantan trägt. Es ist mit dem von *Macháček* in einem Erdöl aufgefundenen Adamantan identisch. Die annähernd kugelige Gestalt macht alle diese Stoffe sehr flüchtig und sublimierbar, wie es vom Campher schon bekannt war; auch im Geruch gleichen sich die entsprechenden Derivate der beiden Reihen.

*Meerwein* weist auch auf den analogen Bau von Tricyclodecan und Urotropin hin, das in quantitativer Reaktion aus Ammoniak und Formaldehyd entsteht. Hierin ist im Keime schon die sehr viel spätere Erkenntnis enthalten, daß der Valenzwinkel am Stickstoff trotz seiner 3-zähligkeit dem des 4-zähligen Kohlenstoffs gleichen muß.

Der tricyclische Ester III wird durch Natriummethylat leicht zu einem Cycloheptan-hexacarbonyl-ester gespalten, eine Reaktion, die wahrscheinlich folgendermaßen zu formulieren ist:



Dieser gibt bei der Verseifung und Decarboxylierung eine Cycloheptan-tetracarbonsäure. Aus der leichten Bildung des Cycloheptan-Rings aus dem nahezu spannungsfreien tricyclischen Gebilde wird geschlossen, daß auch der Siebenring spannungsfrei ist.

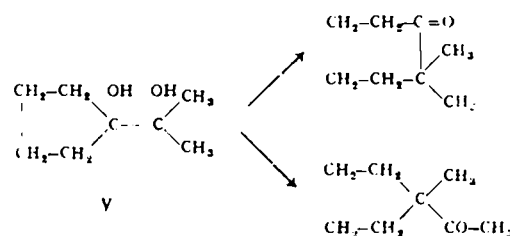
Noch einmal stieß *Meerwein* in das Gebiet der großen Ringe vor, als er aus Cyclohexanon mit Diazomethan unter dem katalytischen Einfluß von Pottasche nacheinander die Ringketone mit 7, 8 und 9 Gliedern erhielt. Für das besonders schwer zugängliche Cyclo-nonanon ist dies die beste präparative Herstellungsmethode.

Diese Arbeiten haben entscheidend zur Revision der Spannungstheorie, nämlich zur Aufgabe der ebenen Bilder für gesättigte Ringe (*Mohr*), beigetragen. Die zunehmend schwierigere Bildung solcher Ringe aus kettenförmigem Ausgangsmaterial, die v. *Baeyer* seinerzeit zu dieser Hypothese veranlaßt hatte, mußte einen anderen Grund haben. Er wurde darin gefunden, daß die ringschließenden Gruppen zunehmend weiter voneinander entfernt sind und daher immer seltener Gelegenheit haben werden, miteinander zu reagieren. Dadurch gewinnt die bimolekulare Polymerisationsreaktion gegenüber der Ringschlußreaktion den Vorrang. Ist das Ausgangsmaterial aber bereits zum Ring geschlossen, dann fällt auch der Widerstand gegen die Bildung der homologen Ringe fort.

#### Die Pinakolin-Umlagerung cyclischer Verbindungen

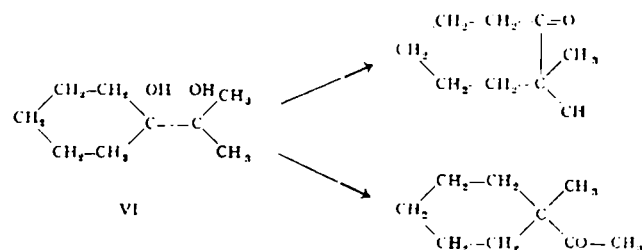
So war zu erwarten, daß auch die molekularen Umlagerungen bei der Wasserabspaltung aus Pinakonen und Pinakolinalkoholen, die oft so überraschend leicht das Kohlenstoffgerüst verändern, an einer Ringstruktur nicht Halt machen würden. Das ließ sich

tatsächlich in vielen Fällen zeigen. Dimethyl-tetramethylenglykol (V) gibt zum Beispiel ausschließlich Dimethyl-cyclohexanon, nicht das ebenfalls denkbare Methyl-acetyl-cyclopentan:



Die Ringerweiterung wird sogar der Ringerhaltung vorgezogen! Das war gänzlich unerwartet, zumal damals der Fünfring als spannungsfrei, der 6-Ring aber als nicht unerheblich gespannt angesehen wurde.

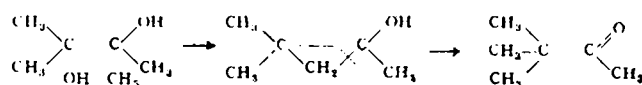
In anderen Fällen entstehen die beiden denkbaren Verbindungen nebeneinander, zum Beispiel beim as. Dimethyl-pentamethylen-glykol (VI), das zu einem Drittel Dimethylcycloheptanon und zu zwei Dritteln Methylacetyl-cyclohexanon gibt:



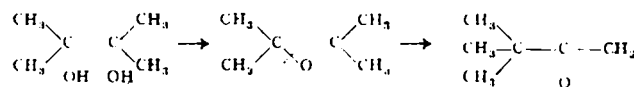
Interessanterweise hängt der Verlauf der Umlagerung wesentlich von der Natur der beiden Reste ab, die dem hydroaromatischen Ring auf der anderen Seite des Pinakons gegenüberstehen; beim ersten Beispiel (V) verhält sich Phenyl wie Methyl, Äthyl gibt aber teilweise das 5-Ring-ke-ton, das bei den beiden anderen Pinakonen vermißt wird.

#### Mechanismus der Pinakolin-Umlagerung

Diese seltsamen Befunde führten fast zwangsläufig zur Beschäftigung mit dem Mechanismus der Umlagerung. Entsprechend den Anschauungen jener Zeit waren immer gesättigte, mit Hauptvalenzen formulierbare Zwischenprodukte angenommen worden. Zwei Auffassungen hatten im Vordergrund gestanden. *Erlenmeyer sen.* nahm Trimethylen-Derivate an, er formulierte also die eigentliche Pinakolin-Umlagerung folgendermaßen:



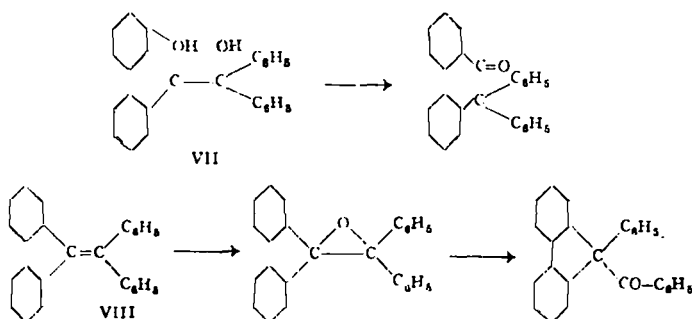
Dies ist aber bei aromatischen Pinakonen, die sich ebenfalls umlagern lassen (VII), ausgeschlossen. Besser begründet schien daher die Auffassung von *Zincke*, nach der Äthylenoxyde das Zwischenprodukt sein sollten:



Unter Wanderung eines Methyl-Radikals sollte der Äthylenoxyd-Ring sich öffnen und die Sauerstoff-Doppelbindung sich dann ausbilden. Dafür schien zu sprechen, daß sich in einzelnen Fällen Äthylenoxyde fassen und auch weiter zu Pinakolinen umlagern ließen. Aber meist werden sie weit schwerer als ihre Glykole in die isomeren Ketone umgelagert; manche gehen unter den Bedingungen der Pinakolin-Umlagerung sogar umgekehrt in die Glykole über.

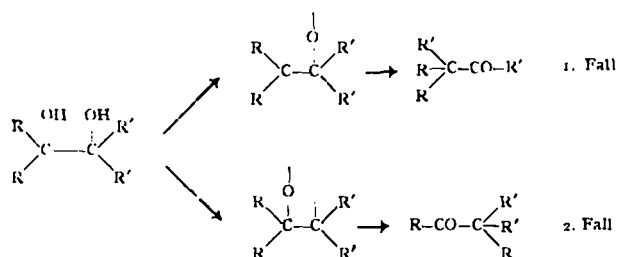
*Meerwein* stellte fest, daß das Diphenyl-biphenylen-pinakon VII ausschließlich 9,9-Diphenylphenanthron gibt, während nach *Klinger* das Diphenyl-biphenylen-äthylen VIII bei der Chromsäureoxydation in 9,9-Phenyl-benzoyl-fluoren übergeht. Da diese Oxydation aus Analogiegründen über das Äthylenoxyd führen

muß, gibt hier die Umlagerung des Äthylenoxyds sogar ein anderes Endprodukt als die des Glykols:

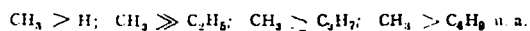


Somit scheidet auch das Äthylenoxyd als Zwischenprodukt aus.

Nun rückte die Hypothese von *Tiffeneau* in den Vordergrund, der annahm, daß zunächst durch Wasserabspaltung aus dem Glykol ein zweiwertiges Radikal entsteht, das entweder ein Äthylenoxyd gibt oder – unter Alkylwanderung – ein Keton. Aus symmetrischen Pinakonen kann bei dieser Wasserabspaltung nur ein einziges Biradikal entstehen, auch wenn zwei verschiedene Alkyl-Reste vorhanden sind; das Ergebnis der Umlagerung würde es dann ermöglichen, diese Reste in Bezug auf ihre „Wanderungsleichtigkeiten“ miteinander zu vergleichen. Andererseits können unsymmetrische Pinakone mit zwei verschiedenen Alkyl-Resten zwei verschiedene Diradikale geben, die sich dann aber eindeutig umlagern:



Der Unterschied beruht nach Vorstellungen von *A. Werner* darauf, daß verschiedene Reste die „Valenzkraft“ eines Atoms im allgemeinen auch verschieden stark beanspruchen werden; infolgedessen wird das Hydroxyl sich von dem Kohlenstoffatom lösen, das die anspruchsvolleren Substituenten trägt und deshalb einen kleineren „Affinitätsbetrag“ für das Hydroxyl übrig hat. Aus dem gleichen Grunde wird der Wasserstoff sich von dem fester gebundenen Sauerstoff ablösen. Hier wird also zum ersten Mal der Versuch gemacht, Bindungen zwischen gleichen Atomen verschieden zu beurteilen; daß er berechtigt ist, zeigt das Ergebnis vieler Versuche nach obigem Schema, wobei sich gezeigt hat, daß die Reaktion normalerweise nur einen Weg geht und nicht beide zugleich. Darüber hinaus läßt sich durch diese Versuche die „Valenzbeanspruchung“ verschiedener Radikale direkt vergleichen. Tritt Fall 1. ein, so heißt das: 2 R beanspruchen die Valenz des Kohlenstoffs mehr als 2 R'; Umlagerung nach 2. würde das Umgekehrte bedeuten. *Meerwein* erhielt folgende Beziehungen:



Einzig beim Vergleich von Methyl mit Propyl traten beide Umlagerungen etwa gleich oft ein, waren die Festigkeiten der beiden C-O-Bindungen also annähernd gleich groß; aber auch in diesem Falle überwiegt noch eine davon. Bemerkenswerterweise nimmt nach diesen Ergebnissen die Valenzbeanspruchung der normalen Alkyle mit wachsender Kettenlänge nicht kontinuierlich ab, sondern alternierend; dies wird mit den bekannten periodischen Erscheinungen in homologen Reihen in Verbindung gebracht.

Auch *Tiffeneau*, *S. Skraup*, *K. v. Auwers*, *A. Schönberg*, *W. Schlenk*, *J. v. Braun* und andere Autoren haben in der Folgezeit mit der Untersuchung recht verschiedener Reaktionen zu dem Problem Stellung genommen. Dabei zeigt es sich, daß am Stickstoff eine andere Reihenfolge gilt als am Kohlenstoff, und für andere Bezugsatome scheinen noch andere Reihen zu gelten. *v. Hartel*, *Meer* und *Polanyi* haben beispielsweise die Reaktionsgeschwindigkeit von Halogenalkylen mit Natriumdampf bei 275°

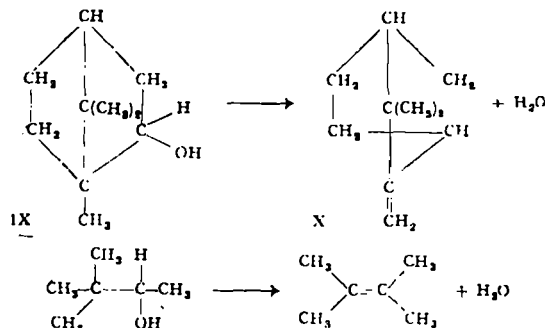
gemessen und ausgerechnet, wieviel Stöße nötig sind, bis einmal eine Spaltung eintritt. Ihre Reihe läßt kein Alternieren erkennen.

Ein prinzipieller Einwand ist gegen alle diese Untersuchungen zu erheben (*W. Hückel*): es ist nicht erlaubt, aus Reaktionsgeschwindigkeiten auf die Festigkeit von Bindungen zu schließen, denn erstere hängen von äußeren Einflüssen wie Katalyse, Lösungsmittel, Lichteinfluß ab; davon müßte die Valenzbeanspruchung natürlich unabhängig sein, wenn sie eine Eigenschaft der Radikale ist. Andererseits werden wenigstens bei dem *Meerweinschen* Verfahren den konkurrierenden Reaktionen, die verglichen werden sollen, vollkommen gleiche Bedingungen geboten. Solche Einflüsse der Umgebung sollten sich also herausheben.

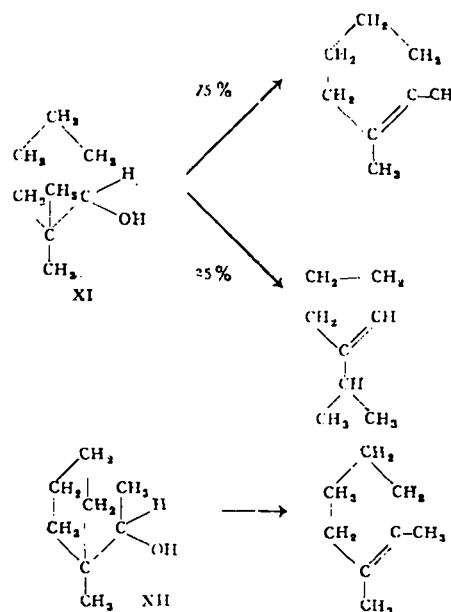
Wenn man nicht ausschließlich mit der Ablösung als Radikal rechnet, sondern auch die als Ion in Betracht zieht, dann bekommt allerdings die Individualität des Bezugsatoms ein ganz neues Gewicht; es ist dann denkbar, daß sich ein Alkyl vom Stickstoff als Kation ablöst, vom Chlor als Radikal, vom Kohlenstoff als Anion, und dann wird man schwerlich immer die gleiche Reihenfolge zu erwarten haben. Außerdem könnte die gleiche Spaltung in Lösung als Ionenreaktion, im Gaszustand aber als Radikalreaktion verlaufen, woraus sich scheinbare Widersprüche ergeben müssen. Auch diese Ergebnisse, so unklar sie auch noch sind, drängen also zu dem Schluß, daß man mit der klassischen Deutung der organischen Umsetzungen alleine nicht auskommt.

### Umlagerungen in der Campher-Reihe

1899 hatte *G. Wagner* vorgeschlagen, die Umlagerung des Borneols (IX) in Camphen (X) als eine Retropinakolin-Umlagerung zu betrachten:



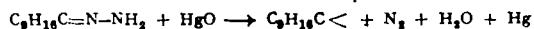
Um die Berechtigung dieser Auffassung zu prüfen, mußten vergleichsweise auch cyclische Pinakolinalkohole untersucht werden. Das bicyclische System des Borneols zerlegte *Meerwein* dazu in zwei monocyclische Alkohole, als deren Kombination es gelten kann, und studierte ihr Verhalten bei der Wasserabspaltung mit den Reagenzien der Retropinakolin-Umlagerung:



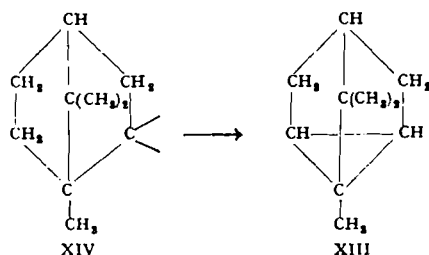
Normale Wasserabspaltung unter Erhaltung des Kohlenstoffgerüsts tritt dabei in keinem Fall ein. XI reagiert zu 25% unter

Ringverengung, zu 75% unter Methyl-Wanderung; XII gibt ausschließlich Ringerweiterung. Beide verhalten sich so, wie die entsprechenden Bezirke des Borneols sich auch verhalten würden, woraus man schließen darf, daß die Umlagerungen wirklich analog sind.

Die Diskussion über den Verlauf der Retropinakolin-Umlagerung hat die gleichen Phasen durchgemacht, die wir vorhin für die Pinakolin-Umlagerung besprochen haben. Zelinsky und Zelikow nahmen die Zwischenbildung eines Trimethylen-Rings an. Für die Umwandlung des Borneols in Camphen würde das bedeuten, daß als Zwischenprodukt Tricyclen XIII entsteht. Dann müßte aber stets inaktives Camphen gebildet werden, da das Tricyclen symmetrisch gebaut ist; das ist durchaus nicht der Fall. Nimmt man mit Tiffeneau die Zwischenbildung eines Radikals an, so müßten sich schon H und OH vom gleichen Kohlenstoff lösen und ein substituiertes Methylen entstehen (XIV); das gleiche Methylen ist zu erwarten, wenn man das Hydrazon des Camphers mit Quecksilberoxyd dehydriert:

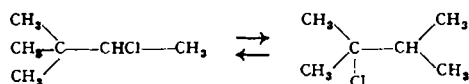


Meerwein erhielt bei dieser Reaktion jedoch zu 90% Tricyclen und nur ganz wenig Camphen; das Tricyclen aber wird unter den Bedingungen einer Borneol-Umlagerung so gut wie gar nicht verändert.



Folglich kann auch das Biradikal nicht Zwischenstufe der Camphen-Bildung aus Borneol sein.

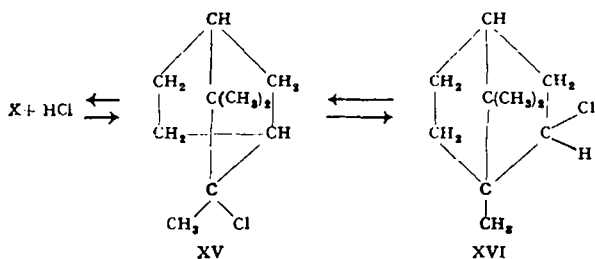
Tricyclen wird durch Salzsäuregas zum wahren, tertiären Camphenchlorhydrat aufgespalten. An diesem wurde die entscheidende Beobachtung gemacht, daß es sich bis zu einem Gleichgewicht in Isobornylchlorid umlagert; umgekehrt konnte auch reines Isobornylchlorid teilweise in Camphenchlorhydrat übergeführt werden. Hierdurch ergibt sich eine neue Analogie zur Retropinakolin-Umlagerung, denn auch das Chlorid des Pinakolinalkohols ist eine tautomere Verbindung (Tissier, Richard):



Viel wichtiger ist es aber, daß die Untersuchung dieser Tautomerie in der Campher-Reihe zum Verständnis der molekularen Umlagerungen und darüber hinaus zum Beweis für die Möglichkeit von Ionenreaktionen zwischen Kohlenstoffbindungen geführt hat.

### Die Kinetik der Umlagerungen in der Campher-Reihe

Die kinetische Untersuchung der Umwandlung von Camphenchlorhydrat (XV) in Isobornylchlorid (XVI)



setzt eine analytische Methode voraus, mit der die beiden Verbindungen nebeneinander bestimmt werden können. Sie wurde von Meerwein gefunden und beruht darauf, daß XV schon in der Kälte durch alkoholische Lauge vollständig verseift wird, XVI aber erst nach längerem Erwärmen. Durch Titration des Laugeverbrauchs läßt sich die Analyse durchführen. Die freie Salzsäure aus der Dissoziation des Camphenchlorhydrats läßt sich nach Äther-Zusatz direkt mit alkoholischer Lauge titrieren, da Äther den Angriff auf das Camphenchlorhydrat außerordentlich verlangsamt. Die Untersuchung brachte drei wichtige Erkenntnisse:

1. Die Umlagerung verläuft monomolekular.

2. Ihre Geschwindigkeit hängt stark vom Lösungsmittel ab, und zwar in dem Sinne, daß sie im allgemeinen um so größer wird, je höher die Dielektrizitätskonstante ist.

3. Die Reaktion wird durch solche Metallchloride katalytisch beschleunigt, die imstande sind, mit organischen Halogenverbindungen Komplexe zu bilden. Solche Komplexe sind besonders vom Triphenyl-chlormethan bekannt und ionisieren stärker als das einfache Chlorid.

Diese Befunde lassen sich einheitlich deuten, wenn man annimmt, daß der Umlagerung eine Dissoziation in ein Chlor-Ion und ein organisches Kation vorausgeht und nur dieses Kation sich umlagert.

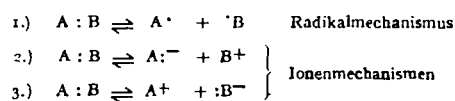
Entsprechende Ergebnisse brachte die Untersuchung der Umlagerung von Bornylchlorid in Isobornylchlorid, doch verläuft sie sehr viel langsamer. Das stimmt damit überein, daß dieses sekundäre Chlorid sehr viel homöopolarer ist und daher schwerer ionisiert als das tertiäre Camphenchlorhydrat.

### Kryptolonen-Reaktionen

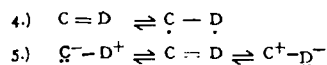
Diese Arbeit ist für die ganze organische Chemie von außerordentlicher Bedeutung geworden, denn sie gab die ersten experimentellen Anhaltspunkte für die Auffassung, daß auch Reaktionen an homöopolaren organischen Bindungen Ionenreaktionen sein können. Dabei ist es nicht notwendig, daß diese Ionen fertig vorliegen und elektrochemisch nachweisbar sind – ebensowenig hat man die bisher stets angenommenen Radikale nachweisen können. Unter Ionenreaktionen werden im folgenden alle Umsetzungen verstanden, bei denen nicht ungeladene einwertige Reste, sondern elektrisch geladene Atome oder Atomgruppen ausgetauscht werden.

Inzwischen war durch W. Kossel (1916) erkannt worden, daß die Bildung der stabilen Ionen in der anorganischen Chemie letzten Endes immer die Abrundung der äußeren Elektronenschale des Atoms auf die nächste Edelgasschale anstrebt. Die Kosselsche Oktett-Theorie galt zunächst nur für heteropolare Verbindungen. Für die homöopolare Bindung wurde gleichzeitig von G. N. Lewis und I. Langmuir eine entsprechende Anschauung entwickelt. Darin wird sie als eine Gruppe von zwei Elektronen (Dublett) gedeutet, die den verbundenen Atomen gemeinsam angehört. Der Wasserstoff-Kern findet mit einem Dublett, die Elemente der beiden folgenden Horizontalreihen im Periodischen System mit vier Dubletts ihre stabilste Besetzung; insofern spielen auch bei den homöopolaren Verbindungen die Edelgaskonfigurationen eine bevorzugte Rolle (Oktett-Theorie). Durch diese Vorstellungen wurden zum ersten Mal die Ergebnisse der präparativen Chemie mit denen der Atomphysik auf eine gemeinsame Basis gestellt. Die Atomphysik hat dann 10 Jahre später das physikalische Wechselspiel geklärt, auf dem eine homöopolare Bindung beruht (Heitler und London).

Der Bindestrich stellt sich nun also als ein gemeinsames Elektronenpaar heraus. Bildung und Zerlegung einer homöopolaren Bindung, der Inhalt jeder organisch-chemischen Reaktion, können prinzipiell auf drei verschiedene Arten erfolgen:



Für die Aufrichtung einer doppelten Bindung gilt sinngemäß:



Die Spaltstücke nach 2. und 3. entsprechen den Ionen insofern, als sie elektrische Ladungen tragen. Die positiv geladenen „Ionen“ haben aber im Gegensatz zu den Kationen der anorganischen Chemie keine abgeschlossene Edelgasschale und sind dadurch so unbeständig und reaktionsfähig, daß sie nur in Ausnahmefällen direkt nachgewiesen werden können. H. Meerwein prägte deshalb die Bezeichnung „Kryptoionen“.

Eine unvollständige Valenzelektronenschale im Sinne der Oktett-Theorie haben übrigens auch einige neutrale Verbindungen,

die schon lange bekannt sind, zum Beispiel die Borhalogenide und das Aluminiumchlorid:



Allgemein gehören hierzu alle homöopolare Verbindungen der 1. bis 3. Gruppe im Periodischen System. Andere, meist schwere Elemente können in dem Bestreben, eine höhere Edelgasschale mit mehr als 8 Elektronen aufzubauen, noch Elektronenpaare einlagern, besonders Cu, Fe, Ni, Co, Sn, Sb und die Platinmetalle.

Sie finden ihre Ergänzung in Stoffen, die noch unbesetzte oder „einsame“ Elektronenpaare besitzen, wie etwa das Ammoniak und das Wasser und ihre organischen Derivate, die nach ihrem Aufbau folgendermaßen geschrieben werden müssen:



Diese lassen sich mit ihrem einsamen Elektronenpaar in die Lücken der Edelgasschalen obiger Verbindungen einlagern, wodurch zusätzliche homöopolare Bindungen entstehen. Diese Addukte stellen das Hauptkontingent jener vielfältigen Molekelverbindungen, die A. Werner seit 1893 in glänzenden Untersuchungen gefunden und systematisiert hat.

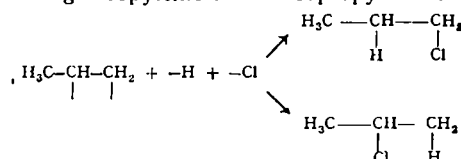
Die einsamen Elektronenpaare beanspruchen auch ihren Platz in der Symmetrie der Valenzelektronenschale. Hierdurch erklärt sich die früher angedeutete Beobachtung, daß der Valenzwinkel des dreizähligen Stickstoffs und des zweizähligen Sauerstoffs nicht wesentlich anders ist als der des Kohlenstoffs. Daher können sich diese Elemente in Ringsystemen vertreten, ohne die Spannungsverhältnisse zu ändern.

### Folgerungen aus der neuen Auffassung vom Ablauf chemischer Reaktionen

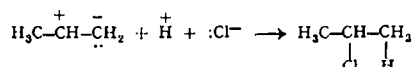
Drei Schwierigkeiten, über die die klassische Deutung der organischen Reaktionen nicht hinweggekommen war, lassen sich durch Einbeziehung der Krypto-Ionenreaktionen in das Bild der Reaktionsabläufe klären.

Erstens sollte man stets neben den regulären Endprodukten einer Reaktion, wenn auch in geringer Menge, die Dimerisationsprodukte der angenommenen Radikale erwarten. So müßten bei der Verseifung von Methyljodid neben Methanol und Jodwasserstoff noch Äthan, Hydroperoxyd, Jod und Wasserstoff auftreten, weil sich die ungeladenen, monovalenten Bruchstücke beliebig kombinieren können. Formuliert man die Reaktion aber nach 2. oder 3., so entstehen geladene Teilchen, die sich nur mit den entgegengesetzt geladenen vereinigen können. Das heißt aber, es bildet sich Methanol und Jodwasserstoff, oder Methyljodid und Wasser bilden sich zurück, was beides zutrifft.

Zweitens sollte bei Additionsreaktionen an eine Doppelbindung eine statistische Verteilung der Addenden statthaben. Aus Propylen und Salzsäure sollte also stets nebeneinander in vergleichbarer Menge Propylchlorid und Isopropylchlorid sich bilden:



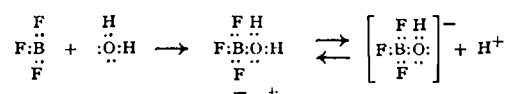
Daß man unter normalen Bedingungen tatsächlich nur Isopropylchlorid erhält, wird bei einer Ionenreaktion verständlich, sobald man begründen kann, daß die „Ionisation“ der Propylen-Doppelbindung die eine Richtung bevorzugt:



Drittens fehlte bisher jede Möglichkeit, die Wirkungsweise jener Reagenzien zu deuten, die als Kondensationsmittel oder Katalysatoren bei kaum einer organischen Reaktion entbehrt werden können. Sie ergibt sich nun „durch die Schaffung neuer oder die Vergrößerung oder Verkleinerung schon vorhandener Dipole“, die wie oben beim Propylen den Ausgangspunkt der Ionenreaktion bilden. Auch die gegenseitige Beeinflussung verschiedener Substituenten in der gleichen Molekel läßt sich durch gegenseitige innermolekulare Induktionswirkung verstehen. Von diesen beiden Gesichtspunkten wird im folgenden die Rede sein.

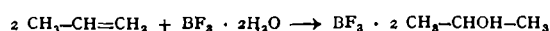
### Eigenschaftsänderungen chemischer Verbindungen durch Komplexbildung

Borfluorid und Wasser sollten nach dem Vorausgegangenen miteinander eine Molekelverbindung eingehen, bei der ein einsames Elektronenpaar des Wassers die Oktettlücke des Borfluorids auffüllt und damit eine neue homöopolare Verknüpfung zwischen Bor und Sauerstoff herstellt. *Meerwein* konnte tatsächlich zwei derartige Verbindungen isolieren,  $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . In diesen Verbindungen ist das Wasser zu einer starken Säure geworden. Diese überraschende Veränderung läßt sich verstehen, wenn man bedenkt, daß die Neutralisation des einsamen Elektronenpaares vom Sauerstoff nun vom Bor mit übernommen wird. Dadurch erhält das Bor eine negative, der Sauerstoff eine positive Aufladung; ihre Bindung ist ein permanenter Dipol geworden:



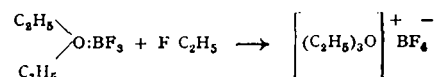
Wie stets, wenn Wasserstoff an einem stark positiv aufgeladenen Sauerstoffatom steht, ist er bereit, als Proton (also unter Zurücklassung seines Bindungsdubletts) zu ionisieren. Man macht sich das in folgender Weise plausibel: der Sauerstoff zieht durch seine positive Aufladung seine Elektronen näher an sich heran, stößt andererseits den ebenfalls positiven Wasserstoff-Kern ab. Durch die stark polare Bor-Sauerstoff-Bindung wird die angrenzende O-H-Bindung ebenfalls polarisiert, im Grenzfall sogar ionisiert.

Während das wenig dissoziierte Wasser sich im Gegensatz zur dissoziierten Chlorwasserstoffsäure nicht an Propylen anlagert, lagert sich das durch die Komplexbildung zur Säure gewordene Wasser ohne weiteres an die Doppelbindung an:

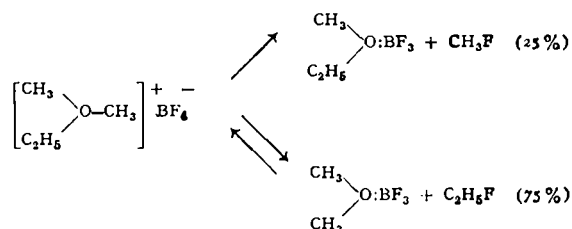


Die kondensierende Wirkung des Borfluorids findet damit eine überaus einfache Erklärung in dem Sinne, daß es dem Wasser ermöglicht, in  $\text{H}^+$  und  $\text{BF}_3 \cdot \text{OH}^-$  zu dissoziieren, die sich dann an die Olefinbindung anlagern. Auch die organischen Derivate des Wassers werden in dem gleichen Sinne verändert. Das isolierbare „Borfluorid-Alkoholat“  $\text{BF}_3 \cdot 2\text{ROH}$  ist ebenfalls eine Säure, von der definierte Kalium- und Natriumsalze bekannt sind. Borfluorid-methylat  $\text{BF}_3 \cdot 2\text{HOCH}_3$  lagert sich an Propylen zum Methyl-isopropyläther an, der als Borfluorid-komplex erhalten wird, während Methylalkohol abgespalten wird.

Es wäre unverständlich, wenn die Änderung der chemischen Eigenschaften durch Komplexbildung auf Wasserstoff-Verbindungen beschränkt wäre. Hier wird sie nur besonders sichtbar und meßbar, weil diese sowieso schon an der Grenze zur Dissoziation stehen und dann vollends zu Säuren werden. Gleichartige Veränderungen zeigen auch die Äther. Die Anlagerung von Borfluorid an Diäthyläther erhöht seine Reaktionsfähigkeit so stark, daß es beispielsweise gelingt, Fluoräthan daran anzulagern:



*Meerwein* erhielt so die lange gesuchten tertiären Oxoniumsalze, die den quartären Ammoniumsalzen vollkommen entsprechen, sogar in ihrem der *Hofmannschen* Abbaureaktion verwandten Zerfall:



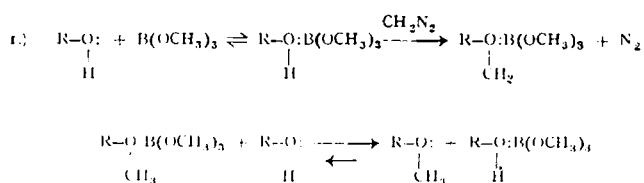
Tetrahydrofuran wird durch tertiäre Oxoniumsalze in eigentümlicher und sehr durchsichtiger Reaktion polymerisiert.

## Ansolvosäuren

Das Borfluorid gibt infolge seines kleinen Volumens besonders feste Additionsverbindungen. Es ist aber nicht der einzige und noch nicht einmal der wichtigste Komplexbildner, durch dessen Anlagerung chemische Verbindungen polarisiert und damit zu Reaktionen gebracht werden können. *H. Meerwein* hat aus der Literatur und auf Grund vieler eigener Versuche eine große Zahl von solchen Verbindungen zusammengestellt; die meisten der altbekannten Kondensationsmittel gehören dazu:  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_4$  und  $\text{SbCl}_5$ . Weniger bekannt und teils erst durch diese Untersuchungen in Anwendung gekommen sind  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BCl}_3$ , Boralkoholate, Boralkyle, Aluminiumalkoholate und Aluminiumalkyle sowie Magnesiumchloralkoholate. Ferner gehört in diese Gruppe das  $\text{H}^+$ -Ion. Sie alle können sich reversibel an Stoffe mit einsamen Elektronenpaaren anlagern; die dadurch gebildeten Komplexe sind teils recht fest, teils fast vollständig in die Komponenten zerfallen, stets aber polarisiert und reaktionsbereit wie das Wasser in seiner Borfluorid-Verbindung. Die Auffindung dieser Stoffe geschah durchweg durch die Aciditätsverstärkung, die sie beim Auflösen in wasserstoffhaltigen Lösungsmitteln wie Wasser, Alkoholen, organischen Säuren und Halogenwasserstoffsäuren zustandebringen. *Meerwein* nennt diese Stoffe, die erst durch Zusammentritt mit Solventien zu Säuren werden: Ansolvosäuren. Von einem anderen Gesichtspunkt aus werden sie auch als elektrophile Stoffe bezeichnet.

## Katalyse durch Komplexbildung

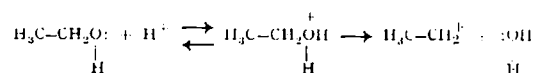
Diese Kondensationsreaktionen werden dann zu Katalysen, wenn das Endprodukt den Komplexbildner weniger fest bindet als das Ausgangsmaterial, denn dann kehrt dieser immer wieder in die Reaktion zurück. Das schönste Beispiel einer solchen Katalyse ist die Verätherung der Alkohole mit Diazomethan (*Meerwein*). Mit neutralen Wasserstoff-Verbindungen reagiert bekanntlich Diazomethan nicht. Nun kann nach dem Vorausgegangenen jeder Alkohol durch die Anlagerung eines elektrophilen Stoffes zu einer Säure gemacht werden; es gilt also nur, einen Stoff zu finden, der durch das Diazomethan nicht verändert wird. Solche Stoffe sind die Alkoholate des Aluminiums und des Bors. In Gegenwart von einer kleinen Menge Borsäure-trimethylester werden Alkohole rasch und in sehr guter Ausbeute methyliert:



Entsprechend läßt sich heute die *Friedel-Craftssche* Reaktion deuten (*Meerwein* 1925, *K. H. Klipstein* 1926, *Pfeiffer* und *Wizinger* 1928). Danach wird die Halogenverbindung durch Anlagerung von Aluminiumchlorid polarisiert und das organische Kation lagert sich entsprechend Typ 5) an das positive Ende einer Benzoldoppelbindung an; das  $\text{AlCl}_4$ -Ion bleibt in zweiter Sphäre salzartig gebunden (Halochromie), bis es mit dem Proton des substituierten Kohlenstoffs wieder abgespalten wird. Ob die Reaktion eine katalytische ist wie bei der Kohlenwasserstoffsynthese, oder eine Kondensationsreaktion wie bei den Ketonen oder beim Triphenylchlormethan: das hängt nur von der Regenerierbarkeit des Komplexbildners aus dem Endprodukt ab.

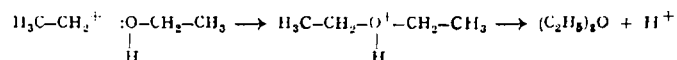
Prinzipiell gleichartig mit diesen Synthesen verläuft auch die  $\text{H}^+$ -Ionen-Katalyse, etwa die Einwirkung von Säuren auf Alkohole.

1. Zunächst lagert sich ein Proton an den Sauerstoff an, der dadurch eine positive Ladung annimmt:

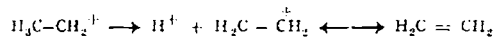


Das „Oxoniumion“ zerfällt entweder rückwärts in Proton und Alkohol, oder in Wasser und Äthyl-Ion.

2. Bei Alkohol-Überschuß lagert sich das Äthyl-Ion an eine zweite Alkoholmolekel an; das entstehende Oxonium-Ion zerfällt zu Äther und gibt dabei das Proton zurück:



3. Bei Alkohol-Mangel oder bei höherer Temperatur zerfällt das Äthyl-Ion, ehe es sich anlagern konnte, in ein Proton und eine semipolare Verbindung, die sich zum Äthylen stabilisiert.



Auch in diesem Falle wird der Katalysator zurückgebildet; allerdings ist es nicht individuell das gleiche  $\text{H}$ -Ion, das zugegeben war, sondern es stammt aus dem Alkohol.

Dieser einheitlichen Betrachtung der Kondensationsreaktionen und eines großen Teils der homogenen Katalysen schließen sich jene heterogenen Katalysen an, bei denen die Komplexbildung auf der Oberfläche des Katalysators an die Stelle der Komplexbildung in Lösung tritt. Der Beweis für diese Auffassung liegt in der Parallelität zwischen Adsorptionsvermögen und katalytischer Aktivität.

## Die Reaktion von Meerwein und Ponndorf

Reaktionen, die solcherart durch Komplexbildung ermöglicht werden, sind im Gegensatz zu den durch Erhitzen erreichten Umsetzungen spezifisch auf die Stelle der Komplexbildung oder ihre nächste Umgebung beschränkt. *Meerwein* und gleichzeitig *Ponndorf* fanden ein sehr elegantes Verfahren zur Reduktion von Aldehyden oder Ketonen mit Hilfe von Aluminiumalkoholaten, die als Komplexbildner und teilweise zugleich als Umsatzpartner auftreten. Da die Komplexbildung an der Carbonyl-Gruppe erfolgt, bleiben gleichzeitig vorhandene reduzierbare Gruppen wie Doppelbindungen, Halogene, Nitro-Gruppen hierbei unberührt! Mit seiner Hilfe gelingt die Herstellung von Avertin aus Bromal oder die Reduktion des Zimtaldehyds zum Zimtalkohol.

Eine ähnliche Reduktion gelingt mit den Alkylverbindungen des Aluminiums und Bors, doch ist sie nicht katalytisch, sondern sie erfolgt auf Kosten der metallorganischen Verbindungen. Die sehr polar gebauten Alkyle des Magnesiums geben die Reduktion nicht, sondern *Grignard*-Reaktion; die des Zinks tun beides zugleich und die homöopolaren des Zinns keines von beidem.

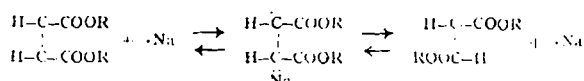
## Radikalreaktionen

Es wäre vollkommen verkehrt, alle organischen Umsetzungen über Ionen formulieren zu wollen. Eine Chlorierung im Licht, die Halogenierung oder Nitrierung der Paraffine bei sehr hohen Temperaturen in der Dampfphase sind zweifellos Radikal-Ketten-Reaktionen. Dementsprechend erfolgt die Substitution bei letzteren auch statistisch an allen Methylen-Gruppen zugleich, ohne daß bestimmte Auswahlregeln gelten (*Asinger*).

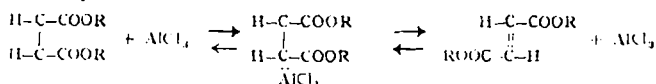
Auch in Lösungen verlaufen viele Reaktionen über ungeladene, einwertige Radikale. Dann sind die Katalysatoren aber auch andere als die oben besprochenen. Sie müssen dann selbst Atome oder Radikale sein, also ein unverbundenes Einzelelektron haben. Ein Beispiel ist die bekannte Chlorierung der Methyl-Gruppe in aromatischen Verbindungen mit Sulfurylchlorid und Peroxyden (*Kharasch*). In diesem Fall entstehen durch den Zerfall von zugesetztem Dibenzoylperoxyd Benzoyl- und Benzoyl-Radikale.

Häufig führt eine Ionenreaktion und eine Radikalreaktion zu dem gleichen Ergebnis, zum Beispiel bei der auch von *Meerwein* untersuchten Umlagerung des Maleinsäure-esters in Fumarsäure-ester. Sie wird einmal durch Alkalimetalle, Halogenatome und salpetrige Säure ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ) katalysiert, also durch paramagnetische Stoffe mit einem einsamen Elektron. Sie dürfte dann dem Reaktionstyp 4) folgen, d. h. das Radikal erzwingt und fixiert die radikalische Form der Doppelbindung, um einen Partner zu haben. Wenn keine Stabilisierungsreaktion durch eine zweite Addition auf der anderen Seite eintritt, löst sich der Addend nach einiger Zeit wieder ab und bildet die

Doppelbindung zurück. Inzwischen waren aber die beiden Molekelhälften nur einfach verbunden und hatten Gelegenheit, sich gegeneinander zu drehen:



Andererseits läßt sich Maleinsäureester auch durch einige Komplexbildner umsetzen, nämlich durch  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$  (Gilbert und Mitarb.). In diesem Fall wird man die semipolare Form der ursprünglichen Doppelbindung (Typ 5) verantwortlich machen, in der ja ebenfalls freie Drehbarkeit besteht:



Diese Umlagerungen laufen häufig neben irgendwelchen Reaktionen her, da sie über die reaktionsbereiten Formen der organischen Molekeln führen. Die Katalysatoren sind also ein Mittel, die mesomeren Grenzformen der Doppelbindung oder die polaren Zustände der Einzelbindung zu erzwingen und festzuhalten. Die Umlagerungen ermöglichen andererseits das Auffinden von Katalysatoren, die Reaktionen an der betreffenden Stelle katalysieren sollen.

### Verschiedene Reaktionswege im gleichen System

Angesichts solcher Fälle wie des eben besprochenen wird oft die Meinung vertreten, daß eine Unterscheidung zwischen Ionen- und Radikalreaktionen weder möglich noch nützlich sei, daß es vielmehr immer nur einen einzigen Reaktionsweg gebe, der zwischen diesen beiden Extremen liegt. Demgegenüber muß betont werden, daß es sichere Beispiele gibt, in denen das gleiche System durch verschiedene Arten von Aktivierung an der gleichen Bindung zu ganz verschiedenen Endprodukten führt. Das bekannteste ist die Chlorierung des Benzols.

Chlorieren wir Benzol unter Belichtung, also mit Chloratomen, so entsteht unter Addition des Halogens ein Gemisch der stereoisomeren Hexachlor-cyclohexane. Chlorieren wir dagegen mit einem Katalysator, der die Ionisation der Chlormolekel befördert, so erhalten wir Substitution zum Chlorbenzol unter Abspaltung von Chlorwasserstoff.

Solche verschiedenen Wege geht auch die Umsetzung des Diazomethans in wasserstoff-haltigen Lösungsmitteln. Hier ist sogar noch die weitere Möglichkeit realisiert, daß jeder der beiden Reaktionspartner für sich aktiviert werden kann.

1. Eine alkoholische Diazomethan-Lösung reagiert im Dunkeln für sich alleine überhaupt nicht.
2. Dieselbe Lösung gibt nach Zusatz von Borsäureester als Katalysator durch Aktivierung des Alkohols den Methyl-äthyl-äther, wie das früher besprochen wurde (S. 166).
3. Dieselbe Lösung gibt ohne Katalysator, aber unter intensiver Belichtung höhere Alkohole. Diese Reaktion wurde durch Meerwein am Isopropylalkohol verifiziert, aus dem neben wenig Methyl-isopropyläther in der Hauptsache sek. Butanol und tert. Butanol entsteht.
4. Diazomethan in Äther, Anisol oder Benzol, die bei Belichtung alle ebenfalls in C-Homologe übergeführt werden, gibt bei der Katalyse durch Borsäureester Polymethylene mit einer Kettenlänge von etwa 140 Kohlenstoff-Atomen, also ohne Beteiligung des Lösungsmittels.

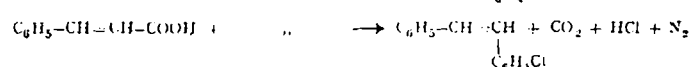
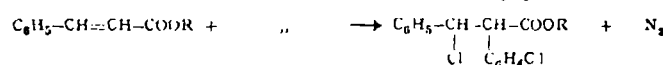
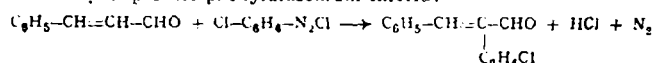
Wer möchte da noch sagen, daß die Unterscheidung verschiedener Aktivierungsarten und verschiedener Reaktionswege nur spekulativen Wert hat?

### Der Einfluß polarisierender Gruppen in der Molekel

Ob eine Kryptoionen-Reaktion leicht eintritt und ob sie überhaupt eintreten kann, ihre Richtung und ihre Katalysierbarkeit wird ganz entscheidend durch die Substituenten in der Nachbarschaft der reagierenden Gruppen bestimmt. Das wird heute verständlich, seit wir wissen, daß die funktionellen Gruppen gegenüber dem normalen Kettenglied  $\text{CH}_2$  oder  $\text{CH}$  teils einen Elektronen-Überschuß haben (negative Gruppen oder „Elektronenspender“ nach Wizinger) und teils einen Elektronenmangel („Elektronensauger“). Beides führt zur Polarisierung der angrenzenden Bindungen und bereitet sie zur Reaktion mit ge-

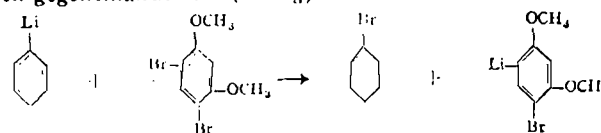
ladenen Partnern vor. Besonders weit reicht dieser Einfluß in konjugierten Doppelbindungssystemen und im Benzolkern, weil beide durch die leicht verschiebblichen  $\pi$ -Elektronen sehr leicht polarisierbar sind. Das System Elektronenspender – konjugierte Doppelbindungen – Elektronensauger charakterisiert übrigens die Farbstoffe (R. Wizinger).

Überlegungen über den gegenseitigen Einfluß verschiedener Gruppen aufeinander durchziehen alle Arbeiten von H. Meerwein. Schon bei der Besprechung der Kondensationsreaktionen  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigter Aldehyde macht er darauf aufmerksam, daß sich der labilisierende Einfluß der Carbonyl-Gruppe auf eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe alkalischen Reagenzien gegenüber über ein und zwei damit konjugierte Doppelbindungen hinweg erstreckt. Auch die besondere Additionsfähigkeit der zur Carbonyl-Gruppe konjugierten Doppelbindung hat ihn immer wieder beschäftigt. Er untersuchte die Anlagerung von Malonester, von Blausäure, von anderen Aldehyden oder Ketonen. Vielfach stehen diese Synthesen im Zusammenhang mit seinen Ringspannungsuntersuchungen; daher hat er sich auch für die Ring-Ketten-Tautomerie geeigneter Verbindungsklassen interessiert und sie experimentell bearbeitet. Im Hinblick auf die Deutung des Kupplungsvorgangs wird auch die Reaktion aromatischer Diazo-Verbindungen mit der „aktivierten“ Doppelbindung studiert. Dabei findet zwar eine Reaktion statt, aber es entstehen nicht Azokörper wie in der aromatischen Reihe, sondern Stickstoff entweicht und es wird entweder in der  $\alpha$ -Stellung arylisiert oder Aryl und Chlor an die Doppelbindung angelagert. Bemerkenswert ist das verschiedene Verhalten von Zimtaldehyd, Zimtsäureester und Zimtsäure mit p-Chlor-phenyldiazonium-chlorid:



Für den Verlauf der Reaktion wird primärer Zerfall der Diazonium-Verbindung in  $\text{N}_2$ , Aryl-Ion und Chlor-Ion wahrscheinlich gemacht und auf Grund dieser Auffassung gefunden, daß Diphenyl-jodoniumjodid in gleicher Weise reagiert wie Diazoverbindungen. „In diesem Falle kann es wohl kaum zweifelhaft sein, daß das Diphenyljodonium-Ion primär in Jodbenzol und Phenyl-Ion zerfällt“. Bei der Gelegenheit wird auch die Umsetzung der Diazoniumsalze mit  $\text{SO}_2$  zu Sulfochloriden gefunden, die durch Kupfer(II)-salze katalysiert wird. Auf dieser Reaktion wird eine neue Saccharin-Synthese aufgebaut.

Auch die Polarisationsverhältnisse am Benzolkern haben Meerwein mehrfach beschäftigt. 1925 tritt er für die Deutung der Benzolsubstitution durch Addition eines Bromions ein (Pfeiffer, Dilthey, Wizinger), als noch die Auffassung von der Addition einer Brommolekel mit nachfolgender Abspaltung von Bromwasserstoff herrschte. Aus dem polaren Verlauf des Vorgangs lassen sich – im Gegensatz zu der klassischen Deutung – die Substitutionsregelmäßigkeiten herleiten. Später hat er den Einfluß von Substituenten im Kern auf die Reaktionsweise von Diazonium-Verbindungen sowie auf Halogenwanderungen und Umlagerungen (Friesche Verschiebung) untersucht. Er stellte dabei fest, daß bei geeigneter Substitution das Halogen nur noch als Kation, also ohne das Elektronenpaar, wandert. Eine derartige Verbindung ist dann auch nicht mehr zu einer Wurtz-Fittigschen Synthese fähig, weil das positive Alkali-Ion nur mit negativem Halogenion als Salz austreten kann; dagegen tritt direkter Austausch der beiden so verschiedenen Substituenten gegeneinander ein (Wittig):



### H. Meerwein als akademischer Lehrer

Wer eines akademischen Lehrers zu gedenken, und besonders wer ihm zu danken hat, der soll die Aufgaben und Sorgen nicht vergessen, die seinen Alltag ausfüllen. Bei keinem ist das berechtigter als bei H. Meerwein, denn keiner nimmt diese Dinge ernster als er. Es ist leider selten geworden, daß der Professor sich persönlich um seine Praktikanten kümmert, aber er tut es. Bewundernswert ist seine Art, in der Vorlesung eine wichtige Sache als Problem empfinden zu lassen, lange bevor er sie mit Namen nennt. „Das muß vorbereitet werden“, sagte er mir mehr als einmal. So ist jeder seiner Vorträge ein Kunstwerk, darin Spannung erzeugt und überraschend gelöst wird, nachdem schon kein Ausweg mehr möglich schien.



*Meerwein* ist auch ein Meister in der Kunst des Experimentierens. Ausdauer und unerschöpflicher Phantasie bemüht er sich um die präparative Durchbildung seiner Vorschriften und gab damit in seinen Arbeitskreisen in Bonn, Königsberg und Marburg dieser in Deutschland leider vernachlässigten Richtung die beste Pflegestätte. Aus dem Gefühl dieser Verpflichtung heraus hat er es nun übernommen, das Handbuch von *Houben-Weyl* neu herauszugeben. Schon um 1905, als er noch Saalassistent in Bonn war, beteiligte er sich an der Bearbeitung des maßgebenden Lehrbuchs der Kohlenstoff-Verbindungen von *Richter - Anschütz*. Das chemische Schrifttum dankt ihm auch die langjährige Mitarbeit an der Herausgabe des Journals für praktische Chemie, in dem der größte Teil seiner eigenen Arbeiten erschienen ist. Seine sparsamen Veröffentlichungen sind so aufgebaut, daß sie in den Anmerkungen und Fußnoten das Schönste enthalten, das Umfassende und bislang nur zu Ahnende, während der Text die gesicherten Ergebnisse bringt und ein jedes Wort darin überlegt und keines zu viel ist.

Ein ungehobener Schatz ruht noch in unveröffentlichten Dissertationen und Manuskripten, und vielleicht dürfen wir heute die Bitte an ihn richten, daß er trotz der großen Aufgabe, die er gerade übernommen hat, auch hiervon noch möglichst viel zugänglich macht. Das gleiche möchten wir von so mancher schönen Beobachtung und Verbesserung wünschen, die er in seiner großen Zurückhaltung nicht wert fand, veröffentlicht zu werden. Nicht nur der große Kreis seiner Schüler in Technik und Wissenschaft, sondern darüber hinaus alle Fachgenossen in der ganzen Welt werden das mit Freude begrüßen.

So ist auch der kommende Abschnitt seines Lebens voll großer Aufgaben. Seine Schüler und Freunde wünschen ihm dazu noch zahlreiche Jahre in guter Gesundheit und voll Freude an seiner Arbeit. Der nachfolgende Strauß wissenschaftlicher Arbeiten enthält manches, wozu er einst den Samen ausgesät hat, vieles ist von seinen Ideen geformt und geprägt. Alles aber möchte seinem kritischen Urteil standhalten und damit besser zeigen, als Worte es können, was er der Chemie bedeutet.

## 25 Jahre „Zur Kenntnis des ‚dreiwertigen‘ Kohlenstoffs“

Von Prof. Dr. KARL ZIEGLER, Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung<sup>1)</sup>

Der Name des Jubilars, dem die vorliegende Arbeit gewidmet ist, begegnete mir zum ersten Male als jungem Doktoranden in Marburg: Das erste Referat, das ich 1920 bei K. v. Auwers im Colloquium zu halten hatte, mein erster Vortrag im akademischen Leben überhaupt, betraf *Hans Meerweins* Arbeiten über die Pinakolin-Umlagerungen<sup>2)</sup>. Es war damals noch nicht erkannt, daß diese Vorgänge sich erst nach vorangegangener Ionisation (oder zum mindesten starker Polarisierung) am Kation vollziehen, und so wurde der Verlauf der Umlagerung unsymmetrischer Pinakone von *Meerwein* im Sinne des damaligen Wissensstandes folgerichtig mit der „wechselnden Valenzbeanspruchung“ der verschiedenen Substituenten in Verbindung gebracht. *G. Hesse* hat dies in seinem Aufsatz „Ein halbes Jahrhundert Ionenreaktionen in der organischen Chemie“ auf Seite 162 dieses Heftes ausführlich geschildert. Soweit das Studium dieser Umlagerungserscheinungen zunächst nur die starke Verschiedenheit der Wirkung aromatischer und aliphatischer Reste zu Tage förderte, vermochte es zwar noch keine wesentlich neuen Erkenntnisse zu vermitteln, denn die Ergebnisse lagen ganz im Sinne damals viel diskutierter Gedankengänge von *Johannes Thiele* und *Alfred Werner*<sup>3)</sup>. Die entscheidende Arbeit *Meerweins* aus dem Jahre 1919 trug jedoch bereits den Titel: „Über wechselnde Valenzbeanspruchung aliphatischer Radikale.“ Der darin geführte Nachweis von Unterschieden in der Wirkung nahe verwandter gesättigter aliphatischer Reste war etwas Neues und Überraschendes, und wenn auch die spätere Deutung der Vorgänge sich, wie erwähnt, in Richtung auf die Einführung elektrochemischer Vorstellungen verschoben hat, so haben die *Meerweinschen* Untersuchungen doch ganz wesentlich den Blick dafür geöffnet, wie verschiedenartig jenes Etwas sein kann, das wir durch den Valenzstrich unserer Strukturformeln darstellen.

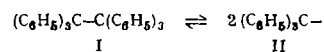
Dieser Aufsatz soll keine *laudatio* des Jubilars sein, er soll im Wesentlichen über Eigenes berichten. Warum dann die Schilderung dieser kleinen Episode aus den Anfängen meiner wissenschaftlichen Tätigkeit? Nun, ich bin gelegentlich gefragt worden, warum ich eigentlich zu Beginn meiner Laufbahn angefangen hätte, gerade über freie organische Radikale zu arbeiten. Meine Antwort war immer: „Ich kann das beim besten Willen nicht sagen“. Und daran hat sich auch heute nichts geändert. Wenn ich aber aus der in vielen Jahren gewonnenen größeren Einsicht heraus die Frage zu beantworten suche, wie es vielleicht oder wahrscheinlich zugegangen ist, so mag diese erste intensive Beschäftigung mit den neuen Überlegungen *Meerweins*, wenn auch dem jungen Anfänger ganz unbewußt, eine der Anregungen

gewesen sein, die mich wenig später auf anderen Gebieten und mit anderen Methoden über Valenzfragen der organischen Chemie haben arbeiten lassen. Daß dies zunächst dann nach ausschließlich synthetisch organischen Methoden geschah, lag ganz im Sinne dessen, was ich in der ausgezeichneten organisch-präparativen Schule K. v. Auwers' gelernt hatte.

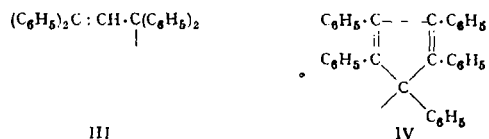
Der 70. Geburtstag *Meerweins* kommt nun einem eigenen kleinen Jubiläum sehr nahe: Ende 1923 erschien meine erste größere Publikation „Zur Kenntnis des „dreiwertigen“ Kohlenstoffs“<sup>44</sup>). Ich überblicke damit aus der eigenen Arbeit heraus reichlich 25 Jahre des Gangs unserer Kenntnis auf dem Radikalgebiet, die noch dazu ziemlich genau mit dem zweiten Vierteljahrhundert der modernen Radikalchemie überhaupt zusammenfallen, und man wird mir verzeihen, wenn ich die gebotene Gelegenheit wahrnehme und in diesem Aufsatz meinen eigenen kleinen Festtag zusammen mit dem des älteren Jubilars feiere, dessen Gedankengänge vielleicht die Wahl meines Wegs vor 25 Jahren mitbestimmt haben.

## Die ältere Theorie des Radikalzerfalles und die Versuche ihrer Prüfung

Weshalb ist im Hexaphenyläthan (I) die zentrale C-C-Bindung so schwach, daß der Kohlenwasserstoff in Lösung spontan bis zu einem bestimmten Gleichgewicht in 2 Molekeln Triphenylmethyl (II) zerfällt?



Diese Frage war es, deren Lösung ich mir damals vorgenommen hatte. In jener ersten 1923 erschienenen Arbeit konnte ich über die Darstellung des Tetraphenylallyls (III) berichten und wenig später gelang mir die Synthese des Pentaphenyl-cyclopentadienyls<sup>5)</sup> (IV).



Beide Substanzen sind in Lösung und im festen Zustand praktisch ausschließlich einfach molekulare, tief gefärbte, echte freie Radikale ohne Neigung zur Assoziation<sup>6)</sup>, woraus zu schließen war, daß für die Existenz freier Radikale der ungesättigte Charakter der Substituenten offenbar sehr wichtig sein kann.

<sup>4)</sup> Diese Arbeit wurde – unter Erweiterung – nach einem Vortrag zusammengestellt, den der Verfasser am 8. Mai 1947 in Mülheim-Ruhr anläßlich der ersten Mitgliederversammlung der GDCh in der Brit. Zone gehalten hat.

<sup>2)</sup> Vgl. *Schmidlin*: Das Triphenylmethyl. Stuttgart 1914. S. 217ff.

<sup>4)</sup> Liebigs Ann. Chem. 434, 34 [1923]. — Die bisher letzte, Nr. 21, ist ebenda 551, 222 [1942] zu finden.

<sup>6)</sup> Ebenda 445, 266 [1925].

<sup>\*)</sup> E. Müller u. Ilse Müller-Rodloff haben dies 1936 (Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 665 [1936]) für das Pentaphenyl-cyclopentadienyl durch magnetische Messungen noch bestätigt. — Für Tetraphenylallyl fanden Ziegler u. Mitarbb. bei der Molekulargewichtsbestimmung noch eine leichte Assoziation. Es erscheint heute fraglich, ob dieser Befund reell ist. Eine Nachprüfung wäre nötig.