

querschnitt von Strahlungen bei der Auslösung von Genmutationen zu nennen. Der Bereich dieser erschlossenen Energie-transportmechanismen erstreckt sich allerdings nur über größtenteils zehn Kohlenstoff-Bindungen, und die Versuche werden den oben genannten Prämissen nur unvollkommen gerecht.

Interessant ist es, nach den am Kohlenoxydmyoglobin erhaltenen Ergebnissen das ultraviolette Wirkungsspektrum des Warburgschen Atmungsferments<sup>64)</sup> erneut zu betrachten. Dieses zeigt in seinem ultravioletten Teil (Bild 7) bei 280 m $\mu$  ebenfalls eine Absorption, die weit über dem Absorptionswert seiner Haemin-Komponente liegt. Dabei ist noch zu beachten, daß der von Kubowitz und Haas<sup>71)</sup> in der Eiweißbande gemessene Wert aus versuchstechnischen Gründen ein Minimalwert ist. Es liegt nahe, für diesen Effekt die gleiche Erklärung zu geben, wie beim Kohlenoxydmyoglobin (Bild 6). Dann ist allerdings ein wesentlicher Unterschied in Betracht zu ziehen, denn das Warburgsche Atmungsferment ist anders als das Modell Myoglobin im Versuch unlösbar in der Zelle gebunden. Es ist ein Bestandteil der Zellstruktur. Wenn man also annimmt, daß im Wirkungsspektrum des Atmungsferments Quanten erfaßt sind, die in Resten aromatischer Aminosäuren gebunden sind, so ist zu bedenken, daß diese Aminosäuren Bestandteile der Struktur sind. Die Wirkungsbreite läßt sich aus einer Berechnung Warburgs über das „Molekulargewicht des sauerstoffübertragenden Ferments<sup>72)</sup>“ schätzen, nach der die Quanten, die in 75000 gr Eiweiß absorbiert werden, auf ein Grammatom Fermenteisen zu wirken vermögen. Dies ist, wie gesagt, ein

<sup>64)</sup> Biochem. Z. 255, 247 [1932].

<sup>71)</sup> Naturwiss. 32, 94 [1945].

Minimalwert, und es ist wahrscheinlich, daß die Messungen von Kubowitz und Haas bereits den Beweis für ein außerordentlich leistungsfähiges System des Energietransports in den Strukturen der lebendigen Substanz in sich tragen.

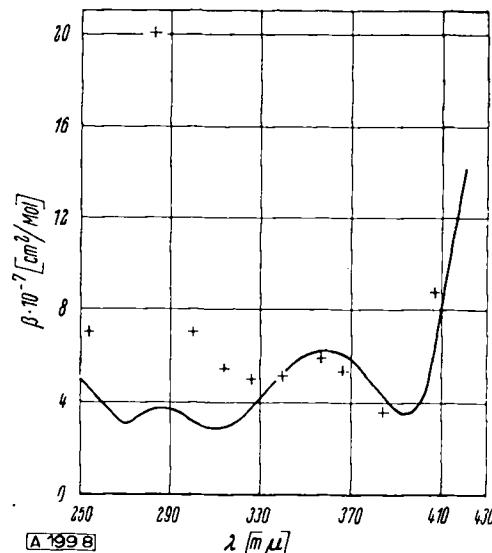


Bild 7  
Photochemisches Wirkungsspektrum des Warburgschen Atmungsferments (Kreuze) und molares Absorptionsspektrum von Kohlenoxyd-Spirographisch-haemochromogen (ausgezogen)

Eingeg. am 23. Dezember 1948. [A 199]  
Überarbeitet Februar 1950. [A 199]

## Beispiel einer Basizitätsänderung durch sterische Behinderung mesomerer Effekte

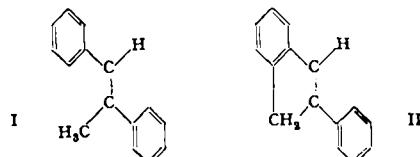
Erläutert an neu berechneten Stuart-Atomkalotten

Von Prof. Dr. G. BRIEGLER, Würzburg

Aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg

Theoretische Überlegungen lassen erwarten, daß mesomere Effekte zwischen konjugierten  $\pi$ -Elektronensystemen im vollen Ausmaße nur möglich sind, wenn der Winkel zwischen den Ebenen maximaler Ladungsdichte der  $\pi$ -Elektronen möglichst  $0^\circ$  beträgt. Diese Erwartung konnte experimentell in einer Reihe von Fällen überzeugend bestätigt werden. Hier sind vor allem die Untersuchungen an Biradikalen holotropen Diphenyle zu nennen<sup>1)</sup> oder auch die optischen Untersuchungen (UV-Absorption) an mesomeren Systemen mit gegeneinander verdrehbaren Molekelparteien aromatischer  $\pi$ -Elektronensysteme<sup>2)</sup>.

Z. B. unterscheidet sich das Absorptionsspektrum von  $\alpha$ -Methyl-trans-Stilben (I) wesentlich von dem des 2-Phenyl-Inden (II), weil (II) eben ist, während dagegen (I), infolge der sterischen Volumbeanspruchung der  $\text{CH}_3$ -Gruppe, nicht eben sein kann.



Man wird bei komplizierten Molekülen mit vielen Freiheitsgraden der innermolekularen Rotation der Molekelparteien gegenüber sich zweckmäßigerweise eines Modells, z. B. aus

Stuart-Atomkalotten bedienen, um entscheiden zu können, ob Molekelparteien, zwischen denen Mesomerie rein formelmäßig denkbar wäre, in einer Ebene liegen können oder nicht, was ja – wie bei (I) – oft einzig und allein von der Volumbeanspruchung gewisser Substituenten abhängt.

Es zeigt sich dabei aber, daß in gewissen Fällen, in denen z. B. durch Untersuchung der UV-Absorption oder durch Röntgenmessungen eine gegenseitige Verdrehung zweier Molekelparteien als Folge einer sterischen Behinderung durch bestimmte Substituenten festgestellt wurde, diese auf Grund der Stuart-Modelle nicht oder nur in einem geringen Grade zum Ausdruck gebracht wird. Dies zeigt z. B. das Modell des Diphenyls und in Bild 1a und b das Modell des  $\alpha$ -Methyl-trans-Stilbens.

Während im Modell mit den bisherigen Atomkalotten nach Stuart die beiden Phenyl-Kerne im Diphenyl frei drehbar sind, zeigt das Modell mit neu berechneten dimensionsgenauen Atomkalotten, daß sich die Wirkungssphären der beiden  $\text{o},\text{o}'$ -H-Atomkalotten überschneiden, was eine unebene Form der Molekel bedingt, die von Merkel und Wiegand<sup>3)</sup> auch auf Grund des spektroskopischen Verhaltens des Diphenyls in Lösungen angenommen wird. Für diese Auffassung scheint auch zu sprechen, daß nach den neuesten Berechnungen der Mesomerieenergie von Klages<sup>3)</sup> das Diphenyl gegenüber der Mesomerieenergie von zwei Benzolkernen keine Erhöhung zeigt. Jedoch werden sich unter bestimmten Bedingungen die Wirkungssphären der H-Atome relativ leicht durchdringen können. Dafür spricht die ebene Lage der Phenyl-Kerne im Krystallgitter des Diphenyls, dementsprechend ist auch im Gitter der C-C'-Abstand infolge der möglichen Mesomerie von 1,54 auf 1,48 Å verkürzt.

<sup>1)</sup> Vgl. E. Müller, „Über den Radikalzustand ungesättigter Verb.<sup>b</sup> in Fortschr. d. chem. Forsch.<sup>g</sup>“ herausgeg. von F. G. Fischer, H. W. Kohlrausch u. K. Schäfer, 1. Bd. S. 325, Springer-Verlag 1949. Dort auch weitere Literatur. Ferner die kritische Betrachtung von K. Ziegler, diese Ztschr. 61, 168 [1949] u. F. Seel, Z. Elektrochem. 52, 191 [1948]; Chr. Wiegand, diese Ztschr. 61, 448 [1949]; Liebigs Ann. Chem. 567, 242 [1947]; Naturwiss. 34, 122 [1947]; Z. Naturforsch. 3b, 94 [1948]; M. T. O. Shaughnessy u. W. H. Rodebush, J. Amer. Chem. Soc. 62, 2906 [1940]; 63, 1658, 3018 [1941].

<sup>2)</sup> F. Klages, Chem. Ber. 82, 359 [1949].

Bei voller Anerkennung des Nutzens der von *Stuart* in die Chemie eingeführten Atomkalottenmodelle für die Veranschaulichung einer Reihe chemischer Probleme, scheint es uns doch möglich, die dem damaligen Stand der Kenntnis entsprechenden Atomkalottenmodelle zu modifizieren und sie den heute wesentlich erweiterten Erfahrungen und Vorstellungen über die chemische Bindung in organischen Molekülen anzupassen<sup>4).</sup>

Insbes. muß bei der Neuberechnung der Atomkalotten vermieden werden, daß durch eine Uneinheitlichkeit im Übersetzungsverhältnis des „Kalotten-Atomradius“ zum wahren, experimentellen Atomradius des kovalent gebundenen Atoms (nach *Pauling*) eine Disproportionierung der wahren

erreichen, daß sich aus Gründen der sterischen Behinderung die  $\text{CH}_3\text{-N-CH}_3$ -Ebene nicht mehr zur Phenyl-Kernebene parallel stellen kann.

Die Basenkonstante von 2,4,6-Trinitroanilin (IV) ( $k_B = 5 \cdot 10^{-10}$ ) ist praktisch gleich der des Anilins. Die verschiedenen, von der Stellung der  $\text{NO}_2$ -Gruppen abhängigen Einflüsse auf die Basizität der  $\text{NH}_2$ -Gruppe, heben sich offenbar in IV auf. Außerdem kann man aus der dem Anilin nahezu gleichen Basenkonstante schließen, daß in IV mesomere Zustände möglich sind, unter Beteiligung der  $\pi$ -Elektronen des N, wie in Anilin.

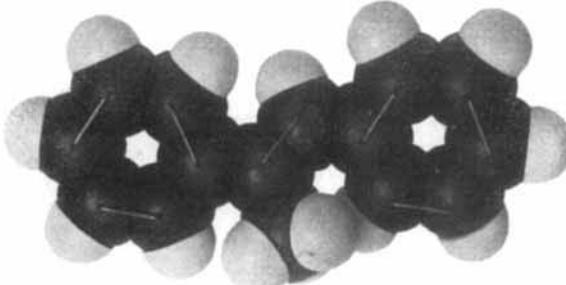
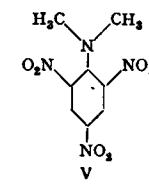
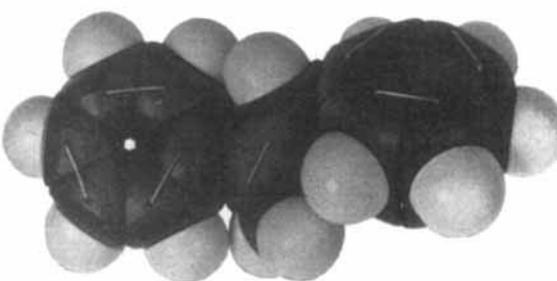


Bild 1. Atomkalottenmodell des  $\alpha$ -Methyl-trans-Stilbens

a) mit *Stuart*-Atomkalotten\*

b) mit neu berechneten *Stuart*-Atomkalotten

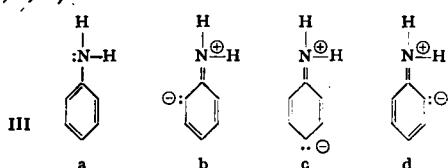
\* Der linke Phenyl-Kern ist gegen den rechten schwach verdreht. Die geringe Verdrehung ist im Bild nur undeutlich erkennbar.



Molekeldimensionen eintritt, die bei den bisherigen Modellen gegebenen Fällen bis zu 20% und mehr betragen kann. Zudem muß der Wirkungsradius der an einer Bindung nicht beteiligten Außenelektronen eines Atoms von dem Wirkungsradius der Bindungselektronen unterschieden werden. Bei dem Wirkungsradius der Bindungselektronen ist zu berücksichtigen, daß er bei  $\pi$ -Elektronen in Richtung der maximalen Ladungsdichte größer ist als in einer Knotenebene senkrecht dazu – in der nur der kleinere Wirkungsradius der um die Bindung zylindersymmetrischen  $\sigma$ -Elektronenwolke zur Geltung kommt, was zu der – aus Bild 1 b erkenntlichen – mehr prismatischen Form der Atomkalotten der an einer ungesättigten Bindung beteiligten Atome Anlaß gibt<sup>4)</sup>. In dem mit den dimensionsgerechten, neu konstruierten Atomkalotten aufgebauten Molekельmodell von (I) kommt die unebene Form des Diphenyls richtig zum Ausdruck.

Der heuristische Wert der neu berechneten Kalottenmodelle soll noch an einem weiteren Beispiel veranschaulicht werden. Es läßt sich nämlich zeigen, daß ein nach dem neuen Modell zu erwartender, für die Theorie der Basizität vom Standpunkt der Mesomerie besonders interessanter Effekt einer sterischen Beeinflussung der Basizität nach dem Modell mit den bisherigen Atomkalotten nicht eintreten dürfte, obwohl er den experimentellen Befunden nach de facto vorhanden ist und durch die neu berechneten Modelle auch tatsächlich demonstrierbar ist.

Die geringe Basizität des Anilins (III) ( $k_B = 3,9 \cdot 10^{-10}$ ), im Vergleich zu Methylamin ( $k_B = 4,2 \cdot 10^{-4}$ ), ist durch die im Anilinium-Kation unterdrückte Mesomerie solcher elektromerer Formen von (III) zu erklären, an denen Elektronen von N beteiligt sind (IIIb, c, d).



Der durch den Ausfall der Mesomerie bedingte Unterschied in der inneren Energie hat eine Verringerung der Protonenaffinität der  $\text{NH}_2$ -Gruppe im Anilinium um ca. 6 kcal im Vergleich zu Methylamin zur Folge<sup>5)</sup>. Damit sich die Mesomerie im Anilin ausbilden kann, muß die H-N-H-Ebene mit der des Phenyl-Kerns parallel sein. Es müßte nun möglich sein, durch Substituenten in 2,6-Stellung und durch Methylierung am N zu

Geht man aber zum N-Dimethyl-pikramid (V) über, so zeigt das Modell mit den neu berechneten Atomkalotten Bild 2b, daß sich die  $\text{CH}_3\text{-N-CH}_3$ -Ebene nicht mehr zur Phenyl-Kernebene parallel stellen kann.

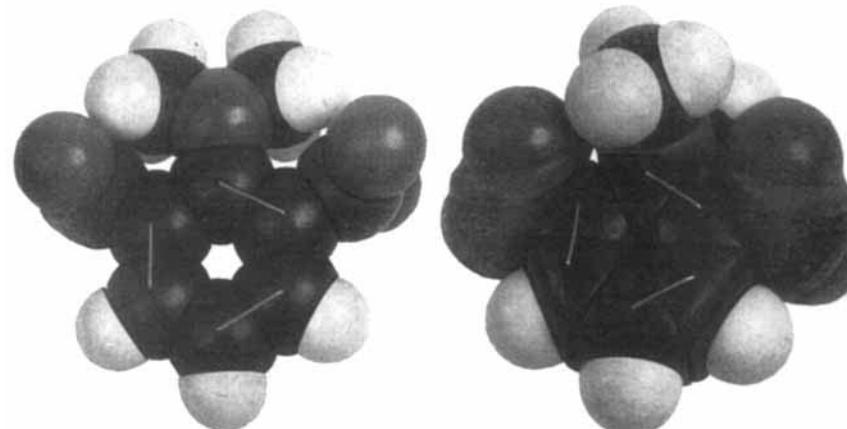


Bild 2. N-Dimethyl-2,6-dinitroanilin\*

a) Modell mit *Stuart*-Atomkalotten

b) Modell mit neu berechneten Atomkalotten

\* Die p-ständige  $\text{NO}_2$ -Gruppe, die für den sterischen Effekt unmaßgeblich ist, wurde in Bild 2 fortgelassen.

Es entfällt damit für (V) die für die geringe Basizität von (III) und (IV) maßgebende Ursache – nämlich die in der freien Base mögliche Elektromerie und deren Unterbindung im Basenkation. Daher muß (V) etwa eine Basizität haben, die mehr der des Methylamins entspricht. Dies ist der Fall ( $k_B$  von (V) =  $2 \cdot 10^{-5}$ ).

Dieser Effekt einer so starken Basitätszunahme, lediglich durch Methylierung am N, die sonst die Basizität nur um eine bis allenfalls um zwei Zehnerpotenzen verändert, ist eine recht überzeugende Bestätigung der Deutung der geringen Basizität des Anilins durch einen mesomeren Effekt und zeigt außerdem die Brauchbarkeit der mit den neu berechneten Atomkalotten aufgebauten Molekellemodelle bei der Beurteilung stereochemischer Fragen. Bild 2a zeigt nämlich, daß der soeben beschriebene Effekt durch ein mit den bisherigen *Stuart*-Kalotten aufgebautes Modell nicht darstellbar ist, da hier die  $\text{CH}_3\text{-N-CH}_3$ -Gruppe an den o-Nitro-Gruppen vorbeirottieren kann, somit – im Gegensatz zu Bild 2b – eine Parallelstellung der  $\text{CH}_3\text{-N-CH}_3$ - und der Phenyl-Kernebene möglich wäre.

<sup>4)</sup> Eine ausführliche Mitteilung über die W. R. in organ. Molekülen gebundener Atome und über eine Neuberechnung der *Stuart*-schen Atomkalotten erscheint demnächst in „Fortschritte der chemisch. Forschung“ loc. cit. Anm. 1.

<sup>5)</sup> G. Briegleb, Z. Elektrochem. 53, 350 [1949].

<sup>6)</sup> L. P. Hammet u. M. A. Paul, J. Amer. Chem. Soc. 56, 827 [1934].

Bild 3 zeigt, daß es möglich ist, mit den neuen Atomkalotten auch mesomere Grenzformen anschaulich darzustellen. Die Atommassenschwerpunkte bleiben in den beiden Grenzzuständen, die sich nur durch die Ladungsverteilung der  $\pi$ -Elektronen unterscheiden, erhalten.

In der Form a) ist – im Modell deutlich erkennbar – das  $\pi$ -Elektronensystem des Phenyl-Kerns vom Elektronensystem des Stickstoffs der  $\text{NH}_2$ - und der  $\text{NO}_2$ -Gruppe durch eine  $\sigma$ -Bindung mit einer um die C-N-Bindung zylindersymmetrischen Ladungsverteilung abgetrennt.

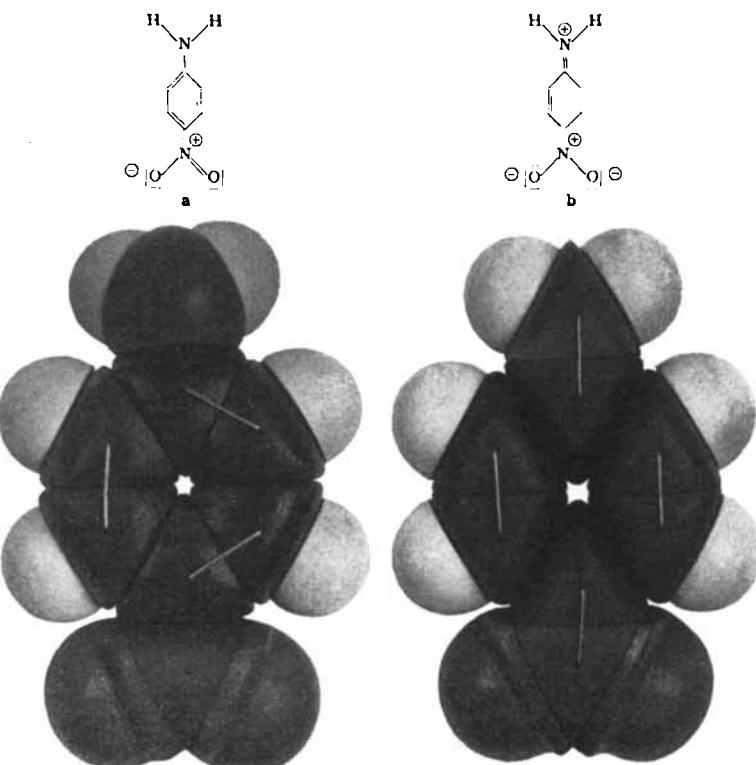
In der chinoiden Form b) dagegen haben wir zwei  $-\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindungen, die mit zwei  $-\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen konjugieren, indem die  $\pi$ -Elektronen der beiden N mit denen des aromatischen Systems ineinander übergehen.

Die Ebenen maximaler Ladungsdichte der  $\pi$ -Elektronen der C=N-Bindungen und die Ebenen maximaler Ladungsdichte der  $\pi$ -Elektronen der C=C-Bindungen sind alle parallel und senkrecht zur Phenyl-Kerbene mit der die Winkelebene der  $\text{H}-\text{N}-\text{H}$  und  $\text{O}-\text{N}-\text{O}$  Valenzen parallel liegen.

An dem Modell zeigt sich besonders anschaulich der Vorteil einer besonderen Berücksichtigung der Wirkungsradien von Bindungs-Elektronen unter Beachtung der räumlichen Verschiedenheit der Wirkungsradien der  $\pi$ -Elektronen.

Zu Bild 3 (nebenstehend)

Mesomere Grenzzustände des p-Nitranilins dargestellt durch nach neuen Prinzipien neu berechnete Stuart-Atomkalotten



Eingeg. am 4. März 1950.

[A 257]

## Die Chemie in wasserähnlichen Lösungsmitteln und Salzschmelzen am Beispiel der Chemie in geschmolzenem Quecksilber(II)-bromid<sup>1)</sup>

Von Prof. Dr. G. JANDER, Greifswald, Chemisches Institut der Universität<sup>1)</sup>.

Zahlreiche experimentelle Untersuchungen der letzten Jahrzehnte beschäftigen sich mit dem chemischen und physiko-chemischen Verhalten von Verbindungen in einigen nichtwässrigen, aber „wasserähnlichen“ Lösungsmitteln und ergaben in mancher Hinsicht Resultate von allgemeinerem Interesse<sup>2)</sup>. Hier werden, nach einer Einführung und Behandlung der Eigenschaften des Quecksilber(II)-bromids, Beispiele für neutralisationenaloge Umsetzungen, das Verhalten des  $\text{HgO}$ , Molekulargewicht und Leitfähigkeit verschiedener Substanzen, Funktion von Krystallwasserresten sowie Solvolyse und Amphoterie im geschmolzenen  $\text{HgBr}_2$  geschildert.

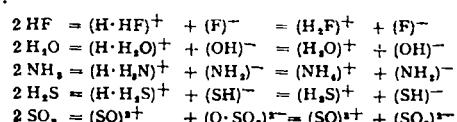
### I. Zusammenhang der Untersuchungen und Fragestellungen

Zu den wasserähnlichen Solventien gehören u. a. wasserfreie Flußsäure, verflüssigtes Ammoniak, kondensierter Schwefelwasserstoff, wasserfreier Cyanwasserstoff, absolute Salpetersäure; ferner verflüssigtes Schwefeldioxyd, Essigsäureanhydrid u. a. m. Die Chemie der in diesen Lösungsmitteln gelösten oder suspendierten Stoffe weist außerordentlich weitgehende Analogien auf, und wesentliche Reaktionstypen in ihnen ähneln überraschend denen in wäßriger Lösung. Über diese Gemeinsamkeiten und charakteristischen Merkmale sei zum Verständnis des Nachfolgenden ein Überblick gegeben. Hierbei wird man feststellen, daß die Gegenwart des jeweiligen Solvens stets von entscheidender Bedeutung ist; ohne die Anwesenheit der Lösungsmittelmolekülen sind die charakteristischen Reaktionstypen gar nicht denkbar.

1) Alle diese Stoffe haben im flüssigen Zustande ein mehr oder weniger stark ausgeprägtes Lösevermögen für anorganische und organische Substanzen.

2) Die reinen Lösungsmittel leiten den elektrischen Strom nur in außerordentlich geringem Maße. Die nach weitgehender Reinigung übrigbleibende, schwache Restleitfähigkeit muß auf eine geringfügige elektrolytische Dissoziation zurückgeführt wer-

den, welche bei den einzelnen Solventien in analoger Weise erfolgt, z. B.



3) Die Auflösungen zahlreicher Substanzen in diesen Lösungsmitteln aber leiten den elektrischen Strom vielfach recht gut, wobei sich an den Elektroden Zersetzungspprodukte der gelösten Stoffe abscheiden.

4) Wasser und die genannten, verschiedenenartigen „wasserähnlichen“ Solventien haben – mehr oder weniger ausgeprägt – Neigung, sich an andere, bereits abgesättigt erscheinende Stoffe oder auch an Ionen anzulagern und mit ihnen Solvate zu bilden. Hierher gehören die in Lösungen solvatisierten geladenen oder ungeladenen Partikelchen und ferner die zahlreichen festen Solvate: die Hydrate, Ammoniakate, Thiohydrate, Schwefeldioxyd-Solvate u. s. f.

5) Im Zusammenhang mit der geringen Eigendissoziation des Wassers und der „wasserähnlichen“ Lösungsmittel steht ein ganz bestimmter Typ von Reaktionen in ihnen, nämlich die Neutralisationsreaktionen bzw. die „neutralisationenanalogen“ Umsetzungen. Gelöste Stoffe, welche den positiven Bestandteil der Lösungsmittelmolekülen abdissoziieren, sind Säuren bzw. „Säurenanaloga“; sie setzen sich um mit Substanzen, welche im gelösten Zustande den negativen Bestandteil der jeweiligen Lösungsmittelmolekülen abzuspalten in der Lage sind und als

<sup>1)</sup> Vorgetr. auf der Tagung der GDCh München, 19.–24. Sept. 1949; vgl. diese Ztschr. 61, 433 [1949]. Ausführlicher wird die Arbeitenfolge in der Z. f. anorg. Chem. publiziert werden.

<sup>2)</sup> Zusammenfassende Darstellung: G. Jander, „Die Chemie in wasserähnlichen Lösungsmitteln“, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg 1949. Hier auch zahlreiche Literaturangaben.