

grünblauer Farbe adsorbiert. Auch diese Adsorpte werden durch Alkohol unter Entfärbung zerlegt.

Sein akademisches Lehramt hat *E. Weitz* stets mit sehr großem Eifer und Verantwortungsbewußtsein wahrgenommen. Seine Vorlesungen zu hören, war und ist auch heute noch ein Genuss. Lehren ist ihm eben Lebensbedürfnis. Wie sehr er sich auch im Praktikum um jeden einzelnen Studierenden kümmerte, wird wohl durch nichts besser illustriert als durch den Ausspruch eines Anfängers, der seine täglichen Besuche wegen der damit verbundenen Examiniierung weniger schätzte: „Wenn er uns doch endlich einmal ungestört arbeiten ließe!“.

Auch für die allgemeinen Belange der Chemiker hat *E. Weitz* seine Arbeitskraft stets zur Verfügung gestellt. Von 1934–1938 war er Vorsitzender der Fachgruppe für orga-

nische Chemie des Vereins Deutscher Chemiker, von 1938 bis 1943 Mitglied des kleinen Rates dieses Vereins. Nach seiner Emeritierung hat er gemeinsam mit Dr. *Fritz Merck* das durch den Luftkrieg stark beschädigte *Liebig*-Museum wieder aufgebaut und wieder eingerichtet.

Als Dozent des Chemischen Instituts der Gießener Ludwigs-Universität (jetzt Justus-Liebig-Hochschule), der dem Jubilar durch langjährige, gemeinsame Arbeit im Lehramt verbunden ist, freue ich mich, ihm zu seinem 70. Geburtstag die herzlichsten Glückwünsche seiner Freunde und ehemaligen Schüler in Dankbarkeit aussprechen zu dürfen. Wir alle wünschen ihm noch zahlreiche Jahre guter Gesundheit und voller Schaffenskraft, uns, daß er der Fachwelt durch Publikation seine vielen, schönen noch unveröffentlichten Arbeiten zugänglich mache. *F. Krollpfeiffer*

## Zur geschichtlichen Entwicklung des Valenztautomerie-, Mesomerie- und Biradikalbegriffs\*)

Von Prof. Dr. *EUGEN MÜLLER*

Aus dem Institut für chemische Technologie, makromolekulare Chemie und Faserkunde der Universität Tübingen

In der Geschichte der Theorien der organischen Chemie hat der Begriff Tautomerie eine besondere Rolle gespielt. Im folgenden wird die auf Grund experimenteller Befunde daraus sich ergebende Entwicklung geschildert. Auch über die Valenztautomerie gelangt man zur Mesomerievorstellung und schließlich zu der Elektronenisomerie der Biradikalets. Auf den bedeutenden Anteil von *E. Weitz* an der Entwicklung dieser Vorstellungen wird besonders eingegangen.

### Tautomerie und Valenztautomerie

In der Geschichte der Theorien der organischen Chemie<sup>1)</sup> haben solche Fälle eine wichtige und bedeutende Rolle gespielt, in denen ein anscheinend einheitlicher Stoff sich „in seinen chemischen Eigenschaften so verhält, als ob er nach zwei verschiedenen Strukturformeln reagieren könnte“. Dieses auffällige Verhalten wurde nach einem Vorschlag von *C. Laar*<sup>2)</sup> mit dem Namen „Tautomerie“ gekennzeichnet. Die an Verbindungen wie dem  $\omega$ -Nitrotoluol<sup>3)</sup>, den  $\beta$ -Ketosäureestern<sup>4)</sup> oder den  $\beta$ -Diketonen<sup>5)</sup> ausgeführten Versuche ergaben bald, daß es sich dort tatsächlich nicht um einen, sondern zwei verschiedene Stoffe handelt. Sie stehen in flüssigem, gelöstem und gasförmigem Zustand in einem reversiblen Gleichgewicht miteinander. Die Partner solcher Stoffpaare, z. B. die Keto- und Enol-Form, unterscheiden sich voneinander durch die verschiedene geometrische Reihenfolge der aneinander gebundenen Atome (meist Sitz eines H-Atoms) und eine verschiedene Anordnung der Bindungen. Die glänzenden experimentellen Erfolge auf diesem Gebiet verführten zu einer Verallgemeinerung dieser Erkenntnisse. Der Begriff Tautomerie wurde bald gleichbedeutend mit „Gleichgewicht zwischen Isomeren“. Schlugen Versuche zur Isolierung einer tautomeren Form fehl, so konnte man dies auf eine zu große gegenseitige Umlagerungsgeschwindigkeit zurückführen. Gelang die Isolierung beider Isomeren, dann be-

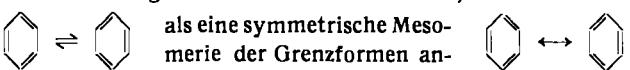
legte man ihre selbständige Existenz mit dem Namen „Desmotropie“, d. h. Bindungswechsel<sup>6)</sup>.

Ein nur im Bindungswechsel liegender Unterschied bedingt aber nach unseren heutigen Kenntnissen gerade keine reale stoffliche, selbständige Existenz zweier solcher Formen. Der Name „Desmotropie“ ist daher zumindest irreführend; wenn man ihn mit „Wechsel des Bindungsortes“ (z. B. des H-Atoms) übersetzt, dann geht er grundsätzlich nicht über den Umfang des Tautomeriebegriffes hinaus und ist deshalb überflüssig. In diesem Zusammenhang weist *F. Arndt* auf ein Wort von *H. Wieland* hin, wonach man Fälle, die nur durch die augenblickliche Experimentierkunst realisiert sind, nicht durch einen auf allgemeine theoretische Vorstellungen zielenden Begriff bezeichnen sollte!

Echte Tautomeriefälle sind daher stets durch das stoffliche Nebeneinander zweier grundsätzlich ineinander umwandelbarer Individuen ausgezeichnet.

Wie oben schon erwähnt, wurde dieser Tautomeriebegriff später auch auf solche Formelpaare ausgedehnt, die nach dem Schema der unitarischen Valenzlehre dieselbe geometrische Reihenfolge aneinander gebundener Atome aufweisen. Der Unterschied solcher Formeln liegt demnach nur in der Verteilung der „Valenzen“. Daher wurde diese Auffassung von *H. Wieland*<sup>7)</sup> mit dem Begriff „Valenztautomerie“ belegt.

Während die Valenztautomerie der beiden *Kekulé*-Formeln des Benzols und entsprechender aromatischer Systeme einen gewissen Sonderfall darstellt, den wir heute

 als eine symmetrische Mesomerie der Grenzformen ansehen, liegen die Verhältnisse bei allen übrigen, sehr zahlreichen Valenztautomerien anders. Bei ihnen ist mindestens eine der valenztauteren Formeln entweder eine „innere“ Salzformel, d. h. eine Zwitterion-Formel die in der

<sup>1)</sup> *P. Jacobson*, Ber. dtsch. chem. Ges. 20, 1732 [1887]; 21, 2628 [1888].

<sup>2)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 53, 1318 [1920]; 55, 1806 [1922].

<sup>3)</sup> Diese Arbeit widme ich meinem väterlichen Freunde *E. Weitz*, Gießen, zur Feier seines 70. Geburtstages. *Eugen Müller*, Tübingen.

<sup>4)</sup> Den Kollegen *F. Arndt*, Istanbul, und *B. Eistert*, Ludwigshafen-Darmstadt, danke ich sehr für die Einsichtnahme in ein unveröffentlichtes Manuskript aus dem Jahre 1940, das sich mit der Geschichte der Valenztheorie beschäftigt. In der begrifflichen Darstellung der Tautomerie folge ich weitgehend den Überlegungen von *F. Arndt* u. *B. Eistert*. *Eugen Müller*.

<sup>5)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 18, 652 [1885]. S. hierzu *W. Hückel*: Theoret. Grundlagen d. organ. Chem., Bd. 1, 215, 7. Aufl. Akadem. Verlagsges., Leipzig 1952.

<sup>6)</sup> *A. Hantzsch*, Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 998 [1905].

<sup>7)</sup> *L. Knorr*, ebenda 44, 1138 [1911] u. *W. Wislicenus*, Liebigs Ann. Chem. 291, 147 [1896]; *L. Claisen*, ebenda 291, 25 [1896].

<sup>8)</sup> Vgl. hierzu *H. Henecka*: Chemie der Beta-Dicarbonylverbindungen, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1950.

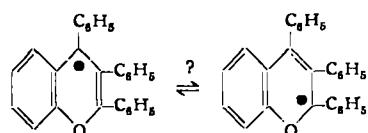
unitarischen Valenzlehre überhaupt nicht vorkommt, oder es ist eine Radikalformel.

Frühe Beispiele brachten hierzu die Arbeiten von R. Pummerer<sup>8), H. Wieland<sup>9), W. König<sup>8a), E. Weitz<sup>9), W. Schneider<sup>10), G. Wittig<sup>11) und W. Madelung<sup>12). Typisch ist die Formulierung der valenztautomeren Formen des Chinons, bei der die Anwesenheit einer „benzoiden Diradikalform“ im Gleichgewicht mit einer „normalvalentigen“ chinoiden Form als Ausdrucksmittel zur Kennzeichnung der chemischen Reaktivität angesehen wird:</sup></sup></sup></sup></sup></sup></sup>

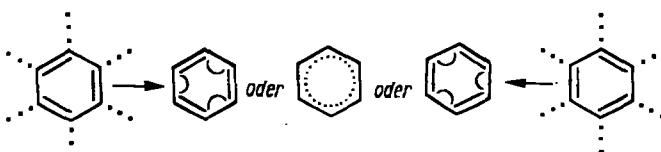
Alle mit Hilfe der unitaristischen Valenzlehre formulierten Valenztautomeren dieser Art enthalten eine Bi-Radikalformel, eine Form mit „zwei freien Valenzen“. Damit gingen alle Schwierigkeiten und Unklarheiten, die mit dem Begriff „freie Valenz“ ursächlich zusammenhängen, automatisch in die neue Theorie der Valenztautomerie ein.

Die Problematik, die sich aus dem Begriff Valenztautomerie entwickeln, läßt sich in den beiden folgenden Fragestellungen aufzeigen, die übrigens beide auch heute noch immer wieder gestellt werden:

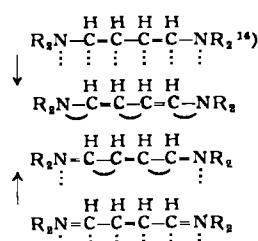
1) Wenn die Valenzstriche, besonders die der Doppelbindungen, unteilbare, festliegende Valenzen darstellen können, dann müßten zwei derartige Formeln zwei verschiedene Individuen wiedergeben, die u. U. durch eine reversible Umwandlung bis zu einem Gleichgewicht ineinander übergehen können, ganz im Sinne des — auch heute gültigen — Tautomeriebegriffs, z. B. die Chromenyle bzw. Bis-chromenyle<sup>13</sup>):



2) Nimmt man in mehrfachen Bindungen teilbare Valenzen und nach *J. Thiele* gegenseitige Absättigung der Partialvalenzen zwischen den Doppelbindungen an, so muß der Unterschied zwischen zwei valenztautomeren, ringgeschlossenen Formen ganz verschwinden, z. B.



und bei offenkettigen Verbindungen, in denen endständige C-, N-, O-, S-, oder As-Atome durch eine gerade Zahl von Methin-Gruppen getrennt sind, bleibt nur an



8) Chemiker-Z. 1913, 1158 u. Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 1477 [1914].  
 9a) J. prakt. Chem. NF, 102, 70 [1921]; 112, 1 [1926].  
 9b) Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 2868 [1922].  
 10) Diese Ztschr. 39, 412 [1926].  
 11) Liebigs Ann. Chem. 483, 144 [1930].  
 12) Z. Elektrochem. 37, 212 [1931].  
 13) A. Löwenbein, Liebigs Ann. Chem. 448, 223 [1926] u. K. Ziegler, ebenda 448, 249 [1926]; 473, 172 [1929]; 504, 189 [1933].  
 14) E. Weitz u. F. Schmidt, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 1922 [1942] Anm. 3; ferner E. Weitz u. Mitarbeiter, ebenda 55, 399, 2864 [1922]; 57, 153 [1924].

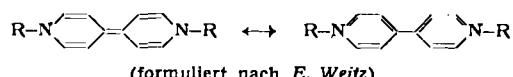
den Endatomen C, N, O, S oder As je eine „Restaffinität“ übrig (s. obiges Schema).

## Valenztautomerie und Mesomerie

Die oben genannte Fragestellung hatte E. Weitz<sup>15)</sup> auf Grund seiner Versuche an Dihydro- $\gamma,\gamma'$ -dipyridylenen<sup>16)</sup> aufgegriffen und im Thieleschen Sinne beantwortet. Wieder ist die eine der beiden valenztautomeren Formen die eines Di-radikals.



bzw., wie *E. Weitz*<sup>17)</sup> später näher erläutert hat, die eines Quasi-(di-)radikals:



E. Weitz schreibt hierzu schon 1922: „... halten wir die Valenztautomeren Formen *a* und *b* unter Berücksichtigung der Nebenvalenzen für mehr oder weniger identisch und glauben, daß der Absättigungszustand jedes einzelnen Moleküls beliebig zwischen den beiden (real kaum existierenden) Extremformen *a* und *b* liegen kann“. „... nicht das Mengenverhältnis der beiden tautomeren Molekülarten, sondern die sämtlichen Moleküle ändern ihren Zustand nach der einen oder anderen Richtung hin...“

Damit hat E. Weitz die Mesomerielehre so weitgehend vorweggenommen, wie es in der damaligen Ausdrucksweise überhaupt möglich war. Zwei Jahre später, 1924, gibt F. Arndt<sup>18)</sup> die erste noch behutsame Formulierung der Mesomerie in der Sprache der Elektronentheorie, formuliert am  $\gamma$ -Pyron und an Thiapyron-Derivaten, „*beide Formeln — — nur extreme Formulierungen; da es sich um Verschiebung von Elektronenbahnen handelt, sind alle Zwischenstufen denkbar*“<sup>19)</sup>. Und später 1929: „*Ein solches Formelpaar bezeichnet nicht zwei verschiedene, tautomere Molek尔arten, sondern nur eine, und gibt für diese die Grenzen an, zwischen denen ihre Elektronenbewegung liegen kann*“<sup>19)</sup>. Auf den ersten Blick scheinen die Weitzschen Gedankengänge und die Arndtsche Formulierung nur in verschiedener „Sprache“ dasselbe auszudrücken. Also hätte Weitz die Übertragung seiner Gedanken in die Sprache der Elektronentheorie ohne weiteres finden müssen. Daß er diese Übertragung nicht fand, liegt nicht etwa an der Unrichtigkeit seiner Gedankengänge, sondern z. T. an der anderen Vorstellungswelt und auch in der Wahl der Versuchsobjekte, besonders deutlich bei den Dihydro-dipyridylen ausgeprägt, die einer Übertragung in die elektronische Vorstellung lange Zeit größten Widerstand leisteten.

Die Übersetzung der Weitzschen Gedankengänge an den Dihydro-dipyridylen in die Sprache der Elektronentheorie postuliert die Ausbildung zweier Elektronenonetts an den beiden Ringstickstoffatomen und widerspricht damit offensichtlich der für die erste Reihe des Periodensystems gültigen Oktettregel. Ferner verlangt sie eine „Ungeästättigkeit“ speziell an den Stickstoff-Atomen und lässt

15) Ebenda 55, 2868 [1922].

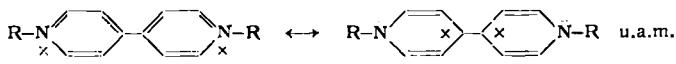
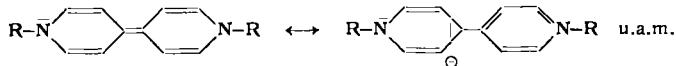
<sup>18)</sup> Zur Nomenklatur siehe *Eugen Müller u. K. A. Bruhn, Chem. Ber. 86, im Druck [1953]*.

<sup>17)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 1921 [1942].

<sup>18)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 1906 [1924].

<sup>10</sup>) F. Arndt, B. Elstert u. W. Ender, ebenda 62, 50 [1929], Fußnote 14); F. Arndt, Gleichgewicht und „Zwischenstufe“, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 2963 [1930].

außerdem denkbare Formen mit polarer Ladungsverteilung (im Grenzzustand) außer acht:



Elektronennennett an jedem N!

### Biradikal und Biradikalelett

Freie Radikale sind nun infolge der Anwesenheit eines Einzelelektrons mit einem in magnetischer Beziehung nicht abgesättigten Spinnmoment paramagnetisch<sup>20</sup>). Wirkliche Biradikale sind das ebenfalls<sup>21</sup>). Also sollte man bei Unterstellung der Richtigkeit einer Biradikalformel im Gleichgewicht valenztautomerer Formen ebenfalls Paramagnetismus finden. Dies ist bei den Dihydro-dipyridylen und bei vielen anderen untersuchten „valenztautomeren Biradikalformen“ aber nicht der Fall<sup>22</sup>). Also können, bei Beibehaltung des Radikalbegriffs, keine wirklichen Biradikale vorliegen oder sie sind nur in einer so kleinen Menge vorhanden, daß sie mit unserer Meßtechnik nicht erfaßt werden. An diesen Schwierigkeiten der Deutung der „Valenztautomerie“ wurde auch durch die später von E. Weitz<sup>23</sup>) gegebene Formulierung, daß „trotz allem keine vollkommen freien Diradikale mit ganz ungebundenen Elektronen, sondern Quasi-(di-)Radikale vorliegen“, nichts geändert. Damit erscheint hier ein Gedanke wieder, dem bereits Tschitschibabin bei der Formulierung des von ihm zuerst dargestellten Kohlenwasserstoffs in folgender Weise Ausdruck verliehen hatte<sup>24</sup>):

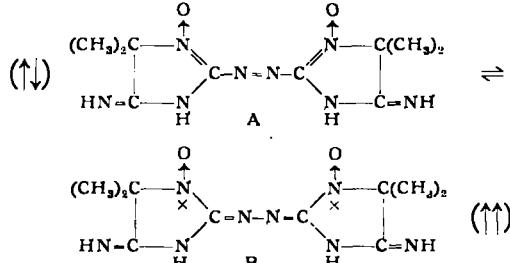


Diese Frage zielt also darauf hin, ob und in welcher Weise zwei Einzelelektronen — getrennt durch ein konjugiertes System von Doppelbindungen oder durch aromatische Systeme — in Wechselwirkung stehen können. Ist sie z. B. in ihrem chemischen Verhalten dem der freien Radikale gleich, trotz einer, wenn auch noch so schwachen „letzten“ Bindung, so daß nunmehr kein Paramagnetismus nachweisbar ist?

Der experimentell verifizierte Diamagnetismus der meisten valenztautomeren Stoffe, also die Ausschaltung der Diradikalformel für die Deutung chemischer Befunde, schien nicht nur mit der Weitzschen Ansicht, sondern überhaupt mit der bekannten organisch-chemischen Erfahrung unvereinbar.

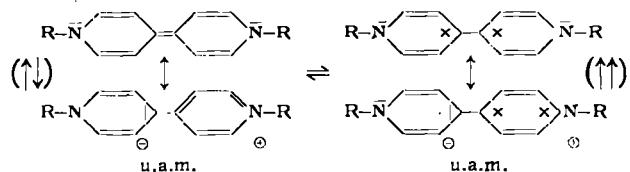
Magnetische Untersuchungen am Porphyrindin<sup>25</sup>), das Auftreten von Paramagnetismus beim Bestrahlen von Fluorescein-Lösungen<sup>26</sup>) und schließlich eingehende theoretische Überlegungen<sup>27</sup>) brachten die nun auch mit allen chemischen Erfahrungen übereinstimmende Lösung des Valenztautomerieproblems. Beim Porphyrindin liegen zwei „elektronenisomere“ Formen vor, eine diamagnetische

Tieftemperaturform A und eine paramagnetische Hochtemperaturform B:

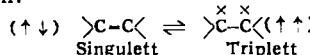


Der Unterschied beider Formen A und B beruht nicht nur auf einer anderen Anordnung der Bindungen — dies allein wäre bei ebener Anordnung der Molekel Mesomerie —, sondern auch auf einer verschiedenen Kombination der Spinnmomente der beiden „Einzel“-Elektronen.

Ist eine ebene Raumordnung der Atome in der „valenztautomeren Biradikalform“ möglich, also mit anderen Worten die entsprechende „chinoide“ Formulierung möglich, dann können die Einzelelektronen noch in einer solchen Wechselwirkung zueinander stehen, daß ihre Spinnmomente parallel zueinander ausgerichtet sind ( $\uparrow\uparrow$ ). Man sagt, es liegt ein Tripletzustand vor. In Verbindungen dieser Art haben wir also als Grundzustand eine diamagnetische Form A, als angeregten Zustand eine paramagnetische Form B (den Tripletzustand mit dem Gesamtspinnmoment 1). Die Größe des Energieunterschiedes zwischen dem Grundzustand (Singulettzustand) und dem angeregten Tripletzustand  $\Delta E = E_{\text{S}^1} - E_{\text{S}^3}$  bestimmt das magnetische und auch das chemische Verhalten. Liegt die Anregungsenergie des Tripletzustandes innerhalb der Temperaturenergie  $kT$ , so ist die Verbindung schon bei normalen Bedingungen paramagnetisch. Ist diese Anregungsenergie aber größer als  $kT$ , dann ist die Verbindung zwar diamagnetisch, aber meist noch sehr reaktionsfähig, ähnlich einem wahren Biradikal, ja meist noch reaktionsfähiger, wie etwa instabile freie Radikale<sup>27a</sup>). Für solche Verbindungen ist die Anregungsenergie  $\Delta E$ , wie die Rechnungen von F. Seel<sup>27</sup>) gezeigt haben, etwa 4–8 kcal. Wir bezeichnen diese Verbindungen als Biradikale<sup>28</sup>). Zwischen beiden Zuständen, Singulettzustand und Tripletzustand, existiert keine Mesomerie. Letztere ist nur in Zuständen gleicher Termmultiplizität vorhanden. Somit stellt sich die Formulierung der „valenztautomeren“ Formen etwa im Falle der Dihydro-dipyridylene in der Elektronenschreibweise so dar:



oder allgemein:



Wenn somit die Überlegungen von E. Weitz nicht unmittelbar zu einem allgemeinen Fortschritt in der Erkenntnis führen, liegt dies nicht, wie schon betont, in einer Unrichtigkeit der Weitzschen Gedankengänge. Aus ihrer Vorstellungswelt heraus sind sie als richtig anzuerkennen, ebenso wie in der ursprünglichen Valenztautomeriehypothese von H. Wieland ein durchaus richtiger Kern steckte. Und doch hinderte die Vorstellungswelt sowie die Wahl des Untersuchungsgegenstandes, eben der valenztautomeren

<sup>20</sup>) Eugen Müller, Ilse Müller-Rodloff u. W. Bunge, Liebigs Ann. Chem. 520, 235 [1935].

<sup>21</sup>) Eugen Müller u. H. Neuhoff, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 2063 [1939].

<sup>22</sup>) Zusammenfassende Darstellung: Eugen Müller, Fortschr. d. chem. Forschg. 1, 325 [1949].

<sup>23</sup>) Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 1922 [1942].

<sup>24</sup>) Ebenda 40, 1811 [1907].

<sup>25</sup>) Eugen Müller u. Ilse Müller-Rodloff, Liebigs Ann. Chem. 521, 81 [1935].

<sup>26</sup>) G. N. Lewis u. N. Calvin, J. Amer. Chem. Soc. 67, 1232 [1945].

<sup>27</sup>) Vgl. hierzu die Arbeiten von F. Seel, zitiert unter den Nr. 84–89 in Eugen Müller: Fortschritte der chem. Forschg. 1, 325 [1949].

<sup>27a</sup>) S. a. G. O. Schenck, z. B. Z. Elektrochem. 56, 855 [1952].

<sup>28</sup>) Eugen Müller, Chemiker-Z. 77, 203 [1953].

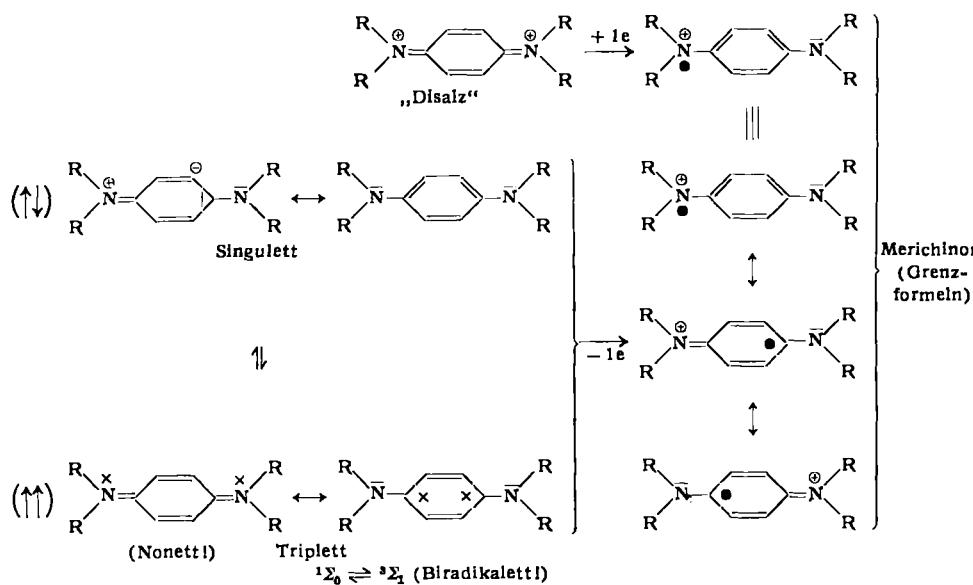
Formen, wegen der schwierigen Deutbarkeit und Übersetbarkeit in die Sprache der Elektronentheorie der Bindung, die frühzeitig in glücklicher Intuition an dem chemischen Verhalten solcher Verbindungen erkannte Mesomerievorstellung fruchtbar zu entwickeln.

### Konstitution, Farbigkeit und Mesomerie

Auf einem anderen Gebiet gelang es dagegen *E. Weitz*, die heutigen Anschauungen auf Grund der richtigen Deutung seiner Experimente vorwegzunehmen, nämlich auf dem wichtigen Gebiet des Zusammenhangs von Konstitution und Farbe<sup>30)</sup>. Darüber hinaus ergab sich hier ein klarer Zusammenhang mit der Mesomerievorstellung, wie dies auch in der voranstehenden Würdigung der *Weitzschen* Arbeiten von *F. Krollpfeiffer* schon betont worden ist.

*R. Willstätter* und *I. Piccard*<sup>30)</sup> stellten für das Wursterische Rot und Blau sowie ähnliche Stoffe eine Formulierung als dimolekulares Chinhydron auf und deuteten die intensive Farbigkeit dieser Verbindungen durch Annahme eines „verteilt chinoiden, merichinoiden“ Bindungszustandes. Diese Farbstoffsalze zeigen beim Verdünnen ihrer Lösungen im Gegensatz zu anderen Chinhydronen keine Farbaufhellung oder gar völliges Verschwinden der Farbe durch Zerfall in „ihre Komponenten“. Da diese Chinhydronen so besonders beständig sind, nahmen beide Forscher eine eigenartige „Verteilung des chinoiden Zustandes über beide Komponenten“ an und nannten derartige Stoffe eben „verteilt chinoide“, merichinoide Verbindungen. *I. Piccard*<sup>31)</sup> fand außerdem, daß es keine unsymmetrischen Merichinone etwa aus dem Tetramethyl-p-phenylen diamin und dem Dimethyl-p-phenylen diamin-diimmoniumsalz gibt.

Von *E. Weitz* und Mitarb.<sup>32)</sup> wurde nun die wichtige Feststellung gemacht, daß es sich hier um monomolekulare Verbindungen handelt, es also gar keine Chinhydronen sind. Stoffe dieser Art entstehen entweder durch monovalente Reduktion der Disalze oder durch monovalente Oxydation der entsprechenden reduzierten Verbindungen. Ebenso entstehen sie durch Zusammengesetzen äquivalenter Mengen Disalz und Diamin („Komproportionierung“<sup>33)</sup>), z. B.:



<sup>30)</sup> Z. Elektrochem. 34, 538 [1928].

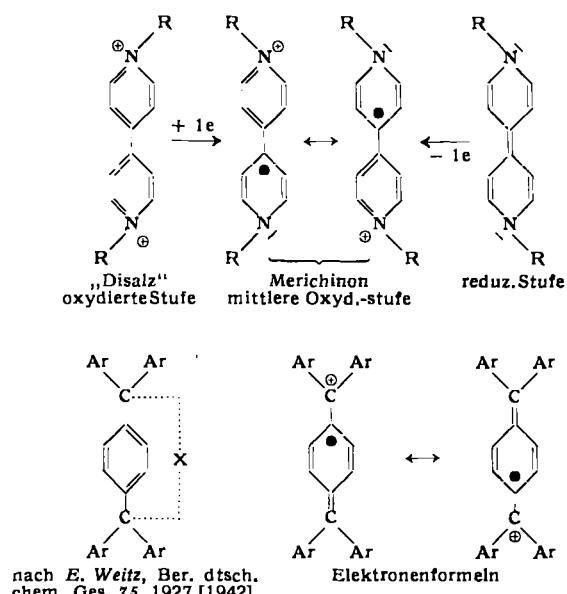
<sup>31)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 1458 [1908].

<sup>32)</sup> Liebigs Ann. Chem. 381, 351 [1911].

<sup>33)</sup> E. Weitz, Th. König u. L. v. Wistinghausen, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 165 [1924]; E. Weitz, K. Fischer u. H. W. Schwechten, ebenda 59, 432 [1926].

<sup>34)</sup> Ein Ausdruck, den L. Anschütz, Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 443 [1944] zur Bezeichnung der Umkehrung einer Disproportionierung gebraucht hat.

oder an den Dihydro-γ,γ'-dipyridylenen bzw. an den Tetra-aryl-p-xylylenen formuliert:



Alle Verbindungen dieser Art enthalten eine positive Ladung sowie ein Einzelelektron, sind also Radikalkationen. Die Existenz entsprechender Radikal anionen wurde von *E. Weitz* vorausgesagt<sup>34)</sup> und später von *Eugen Müller* und *W. Wiesemann* an den Metallketten<sup>35)</sup> und von *L. Michaelis*<sup>36)</sup> an dem monovalent reduzierten Phenanthren-chinon-3-sulfonat aufgefunden.

Sehr wichtig ist nun in diesem Zusammenhang die Auffassung von *E. Weitz*, daß die „einfach positive Ladung auf beide Hälften des Kations verteilt ist“<sup>37)</sup>. In dem Zustand kommen dieser merkwürdigen Ladungsverteilung sieht *Weitz* die Ursache der tiefen Farbe. Hiermit ist *E. Weitz* auf dem Gebiet der Farbstoffe mit radikalischem Kation oder Anion als Bahnbrecher für die heute gültige Erkenntnis der konstitutionellen Ursachen der Farbstoffabsorption, also der Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution, anzusehen.

Die Anschauungen von *Weitz* auf dem Gebiet der Merichinone lassen sich ohne Schwierigkeit in die Sprache der Elektronentheorie übersetzen.

Handelt es sich doch hier um ein Ein-Elektronen-Problem, eine Einzel-Elektron-Mesomerie (*odd electron-resonance*) im Gegensatz zu dem so viel schwieriger zu deutenden Zwei-(Einzel)-Elektronen-Problem „der valenztautomeren“ Formen. Merichinone sind wegen der Anwesenheit eines Einzelelektrons paramagnetisch<sup>38)</sup>.

<sup>34)</sup> Z. Elektrochem. 34, 543 [1928].

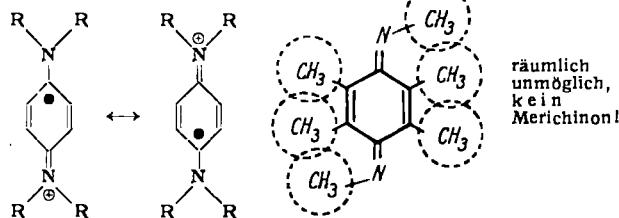
<sup>35)</sup> Liebigs Ann. Chem. 637, 86 [1938].

<sup>36)</sup> J. Amer. Chem. Soc. 60, 202 [1938].

<sup>37)</sup> Z. Elektrochem. 34, 542 [1928].

<sup>38)</sup> H. Katz, Z. Physik. 87, 238 [1933]; R. Kuhn, Naturwiss. 48, 808 [1934]; Eugen Müller, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 2164 [1936]; diese Ztschr. 61, 657 [1938]; Chem. Ber. 66, im Druck [1953].

Lediglich das quantitative Ausmaß der Existenz dieser monomolekularen Radikalsalze und die damit zusammenhängenden Fragen sind noch nicht in allen Fällen geklärt. Doch wird davon die Auffassung dieser Stoffe als Radikal-salze (und nicht als Chinhydron) überhaupt nicht berührt. In der Unmöglichkeit der Zuordnung des Einzelelektrons bzw. der positiven Ladung zu einem bestimmten Atom in der Moleköl, kommt der Mesomeriebegriff klar zum Ausdruck:



Die Bedeutung der ebenen Raumlage, wie sie die chinoide Grenzformen fordern, erhellt aus den Versuchen am N,N'-Dimethyl-aminodurool, das infolge nicht koplanarer Lagerung aller Atome kein Merichinon bildet<sup>39)</sup>.

E. Weitz, aus der Schule von J. Thiele kommend, hat in hervorragenden Arbeiten das klassische Gedankengut auf<sup>40)</sup> L. Michaelis, M. P. Schubert, S. Granick, J. Amer. Chem. Soc. 61, 1981 [1939].

zahlreichen, nicht nur den hier erwähnten Gebieten<sup>40)</sup> mit außergewöhnlichem Feingefühl und großem Weitblick fortentwickelt und es bis dicht an die Schwelle unserer heutigen, physikalisch fundierten Vorstellungswelt geführt.

Ausgehend vom Phänomen des „metallartigen“ Charakters des Tetraäthylammonium-Radikals<sup>41)</sup>, das allerdings nur in Form seines Amalgams beständig ist, erwartete und fand er auch bei solchen Verbindungen, die er als „doppelte Ammonium-Radikale“ auffaßte, metall-ähnliche, chemische Eigenschaften. Das N,N'-Dibenzyl-dihydropyridylen erwies sich durch die Bildung des (farblosen) Dichlorids bzw. (farbigen) Monohalogenids oder „Halogenürs“ als organisches Analogon eines relativ unedlen Erdalkalimetalls.

Den „Quantensprung“ in die neueren Anschauungen der organischen Chemie mit ihren elektronentheoretischen Vorstellungen und ihrer auf den neueren Erkenntnissen der Atomphysik ruhenden Basis hat E. Weitz bewußt nicht getan, aber die Notwendigkeit hierzu intuitiv erfühlt. Seine Lebensarbeit stellt eine Pionierleistung auf dem Gebiet der Chemie dar.

Eingeg. am 1. Juni 1953 [A 505]

<sup>40)</sup> Siehe hierzu die voranstehende Ausführungen von F. Kroll-pfeiffer.

<sup>41)</sup> Siehe hierzu auch „Über den Ammoniumcharakter des Pyrrols und seiner Abkömmlinge“, E. Weitz u. Fr. Schmidt, J. prakt. Chemie N. F. 158, 211 [1941].

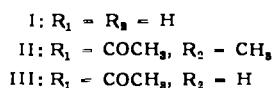
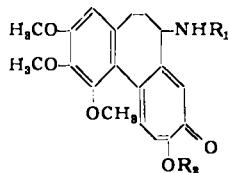
## Zuschriften

### Zur Darstellung der Trimethyl-colchicinsäure

Von Dr. H. FERNHOLZ

Aus dem Institut für experimentelle Krebsforschung  
der Universität Heidelberg

Trimethyl-colchicinsäure (= Desacetyl-colchicin, I) dient vielfach als Zwischenprodukt bei Versuchen, durch Abwandlung des Colchicins (II) zu antimitotisch wirksameren oder auch therapeutisch geeigneteren Verbindungen zu gelangen, z. B.<sup>1)</sup>:



Die erste Darstellung wurde von Zeisel<sup>2)</sup> beschrieben. Sie geht vom Colchicin (III) aus, das mit konz. Salzsäure erhitzt wird. Diese Methode ist jedoch wenig befriedigend, so daß eine Modifizierung wünschenswert erschien. Eine verbesserte Darstellung wurde inzwischen von Santavy mitgeteilt<sup>3)</sup>. Dabei diente wiederum Colchicin als Ausgangsprodukt (I-Ausbeute: 60–76%). Da aber die Gewinnung des Colchicins nicht ohne Verluste verläuft, erscheint eine Methode vorteilhafter, die direkt vom Colchicin ausgeht. So konnten neuerdings Raffauf, Farren und Ulliot<sup>4)</sup> durch Erwärmen des Colchicins mit 20–30 proz. Schwefelsäure Trimethyl-colchicinsäure in 80 proz. Ausbeute erhalten.

Da eigene Versuche ergeben haben, daß eine weitere Steigerung der Ausbeute möglich ist, sei die Methode, nach der wir seit einiger Zeit Trimethyl-colchicinsäure herstellen, kurz beschrieben. Dabei wird Colchicin mit einem Gemisch von Methanol – konz. Salzsäure (1:1) gekocht. Das gleiche Gemisch wurde schon von Windaus<sup>5)</sup> zur Desacetylierung des N-Acetylcolchicins angewandt. Die Ausbeute an reiner Trimethyl-colchicinsäure beträgt durchschnittlich 90%, berechnet auf die Menge des Ausgangspräparates „Colchicum puriss. cryst. Merck“. Dieses Handelspräparat enthält Verunreinigungen, die durch Umkristallisieren aus Essigester entfernt werden können. Reines Colchicin erhält man dabei in

<sup>1)</sup> H. Lettré, diese Ztschr. 59, 218 [1947], 63, 421 [1951].

<sup>2)</sup> S. Zeisel, Mh. Chem. 9, 1 [1888].

<sup>3)</sup> F. Santavy, Chem. Listy 46, 280 [1952].

<sup>4)</sup> Im Druck. Das Manuskript dieser Arbeit stellte Dr. Ulliot Prof. Dr. Lettré zur Verfügung.

<sup>5)</sup> A. Windaus, S.-B. Heidelberger Akad. Wiss., Mathem.-naturw. Kl., 1919, 16. Abhdlg.

90–93 proz. Ausbeute, so daß die hier beschriebene Darstellung der Trimethyl-colchicinsäure mit praktisch quantitativer Ausbeute verläuft.

Darstellung der Trimethyl-colchicinsäure: 5 g Colchicin (Merck) wurden in 30 cm<sup>3</sup> Methanol gelöst und nach Zusatz von 30 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure 12 h (über Nacht) am Rückfluß gekocht. Die dunkelbraune Lösung wurde dann mit etwa 100 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt und mit verd. Natronlauge neutralisiert (pH 6,5–7), wobei sich das Reaktionsprodukt zum großen Teil ausschied. Das Gemisch wurde zweimal mit je 100–150 cm<sup>3</sup> Chloroform ausgeschüttelt, die Chloroform-Lösung über Natriumsulfat getrocknet und bis auf 30 cm<sup>3</sup> eingeengt. Nach Zugabe von 100–150 cm<sup>3</sup> Methanol kristallisierte die Trimethyl-colchicinsäure in Form gelblicher Nadeln aus. Das Produkt ist fast rein; Fp 160–162 °C. Nach dem Umkristallisieren aus Chloroform – Methanol (1:6): Fp 166–167 °C. Ausbeute: 3,7–3,9 g.

C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>O<sub>5</sub>N (343,4) Ber. C 66,45 H 6,17 N 4,08

Gef. C 66,18 H 6,35 N 3,82

Eingeg. am 8. Juni 1953 [Z 71]

### Eine Molekulargewichtsbestimmung vom Papierchromatogramm

Von Dipl.-Chem. F. W. CONTI

Aus dem Institut für Agrikulturchemie und Bodenkunde der Universität Göttingen.

Anlässlich einer Untersuchung über die Inulide der Topinambur<sup>1)</sup> war die Frage nach dem Molekulargewicht verschiedener, erstmalig papierchromatographisch trennbarer Oligosaccharide aufgetaucht. Eine geeignete Methode, die mit den wenigen mg auskommt, welche auf einem Bogen zur Chromatographie aufgetragen werden können, war nicht bekannt. Ein solches Verfahren darf nur wenige mg Substanz erfordern, und es darf keine völlig reine Substanz dazu nötig sein.

Der letztere Grundsatz ist eine Erfahrung dieser Untersuchung. Der Extrakt einer Papierblindwertes lieferte bereits etwa so viel Mole unbekannter Substanzen, wie sich Oligosaccharid auf einer gleich großen Stelle des Chromatogramms findet. Es waren 0,029 bis 0,030 Millimol von 100 cm<sup>2</sup> Papier (Schleicher & Schüll 2043 b). Wohl ist es möglich, daß dieser Wert noch erheblich gemindert werden kann, z. B. durch Herstellung besonderer Papiere, aber ebenso wenig wie den Blindwert bei der Zuckerbestimmung wird man ihn ganz ausschalten können.

<sup>1)</sup> F. W. Conti, Z. Lebensm.-Unters. u. Forsch. 96, 335 [1953].