

# ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

65. Jahrgang · Nr. 12 · Seite 313–332 · 21. Juni 1953

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT · DIE CHEMIE ·

## Über Radikale und merichinoide Verbindungen

Ernst Weitz zum 70. Geburtstag am 21. Juni 1953

Vor etwa 20 Jahren sagte mir der Jubilar, es sei ein Verhängnis, daß die Organiker ihn für einen Anorganiker und die Anorganiker für einen Organiker hielten. Überblickt man heute die Arbeiten von E. Weitz, so erkennt man, daß er einer, vielleicht einer der letzten einzelnen glücklichen Forscher ist, die in großer Universalität beide Hauptfachrichtungen überschauen. Wenn in den folgenden Zeilen seine Verdienste um die Entwicklung der organischen Chemie in einer ganz bestimmten Schau behandelt werden, die wegen des zur Verfügung stehenden Raumes keinerlei Anspruch auf Würdigung aller Arbeiten von E. Weitz machen kann, so sei dem doch noch ein kurzer Lebenslauf des Jubilars, vor allem aber eine Übersicht der von ihm bearbeiteten Gebiete der anorganischen Chemie, vorangestellt.

Der aus Pfirt im Oberelsäß stammende Forscher promovierte am 2. Juni 1908 als Schüler von Johannes Thiele mit der Dissertation „Reaktionen des o-Phthalaldehyds“ an der Universität Straßburg zum Dr. phil. nat. Hier erwarb er auch 1915 mit einer umfassenden Arbeit über die Stickstoff-Verbindungen des Goldes die *venia legendi* für Chemie. Nach Tätigkeit als Privatdozent an den Universitäten Tübingen und Münster wirkte er seit 1921 als Abteilungsvorsteher und persönlicher Ordinarius am Chemischen Institut der Universität Halle. Am 1. November 1929 übernahm er als ordentlicher Professor die Direktion des Chem. Instituts der Universität Gießen. Nach dem Zusammenbruch war er 6 Semester als kommissarischer Direktor des Chemischen Instituts der Universität Frankfurt mit der Vertretung des dortigen Ordinariats für organische Chemie beauftragt. In dieser Stellung war er maßgeblich am Wiederaufbau des durch den Luftkrieg zerstörten Frankfurter Instituts beteiligt.

Die Beschäftigung mit den Ammoniak-Verbindungen des Goldes war der Ausgangspunkt seiner Arbeiten über Amminkomplexe des Quecksilbers und Bleis. Durch Darstellung der Hexamminkomplexe von Eisen(II)-, Mangan(II)- und Magnesiumsalzen in wässriger Lösung konnte er zeigen, daß für das Ausbleiben der Fällung des Hydroxyds durch Ammoniak in Gegenwart von Ammoniumsalzen bei den Eisen- und Mangansalzen die Bildung von Hexamminkomplexen ausschlaggebend ist.

Charakteristisch für das Weitzsche Laboratorium war und ist der NO-Kipp. Stickoxyd, Pyridin, Wasserstoffperoxyd und die Adsorptionsmittel Silicagel und Aluminium-

oxyd sind seine Spezialreagenzien, mit denen er zahlreiche Arbeiten auf dem Gebiet der anorganischen und organischen Chemie ausgeführt hat. Hier sei nur an seine elegante Methode zur Darstellung von Natriumhyponitrit durch Addition von Stickoxyd an Pyridin-Natrium, an die Untersuchungen über die stickoxyd-schwefelige Säure, über Stickoxyd-ammin-Komplexe und über die durch Oxydation von Stickoxyd in ätherischer Lösung mit Salpetersäure gewonnene salpetrige Säure erinnert.

Durch Anwendung seiner Methode der indirekten Analyse einer chemisch einheitlichen Phase in einem aus zwei Phasen bestehenden System erkannte er das sich bei der Einwirkung hochkonz. Salpetersäure auf Oleum bildende Kristallisat als Nitryltetrasulfat  $[(NO_2)_2]^{2+} [S_4O_{13}]^{2-}$ , d. h. als Salz der „Base“  $(NO_2)OH$  und der Tetraschwefelsäure.

Mit der Darstellung des reinen Kalium-hexathionats stieß Weitz in das experimentell so schwer zu bearbeitende Gebiet der Polythionsäuren vor. Durch Fraktionierung der Benzidinsalze konnte er zeigen, daß in dem von M.

Goehring und U. Feldmann<sup>1)</sup> beschriebenen Kalium-hexathionat ein kompliziertes Gemisch von Polythionaten mit 5 bis zu etwa 15 Atomen S vorliegt. Diese Arbeiten führten ihn schließlich über Gemische von sehr hohen Polythionaten mit 20–40 Atomen S zur Deutung der Kolloid-Natur der Odénschen Schwefel-Sole, die nach seinen Untersuchungen Polythionate mit etwa 40 bis über 60 S Atomen enthalten. Ausgehend von der Beobachtung, daß sich die meisten Metalle bei Berührung mit höheren Polythionaten schnell mit einer Sulfid-Schicht überziehen, kam er zu interessanten Vorstellungen über die Konstitution höherer Polythionate.

Auf Grund der verschiedenen Bildungsgeschwindigkeiten der gelben Kieselmolybdänsäure aus Mono- oder Oligokieselsäure und der Tatsache, daß die Kondensation der Monokieselsäure über die Oligo- zu den Poly-kieselsäuren eine  $p_H$ -abhängige umkehrbare Reaktion ist, schuf Weitz mit seinen Mitarbeitern eine Methode zur Bestimmung der Anteile von Mono-, Oligo- und Polysäuren nebeneinander.

<sup>1)</sup> Z. anorg. Chem. 229, 19 [1936].



Photo: Tita Bins

Diese Methode gestattet ihm, chemisch festzustellen, von welchen Kieselsäuren sich die natürlichen und künstlichen Silicate ableiten, was bisher nur durch die Röntgenstrukturanalyse möglich war.

Untersuchungen über die Löslichkeit von Ammonium- und Alkalosalzen ein- und mehrwertiger anorganischer Säuren in wäßrigem Ammoniak und wäßrigem Aceton führten ihn zur Aufstellung des Begriffes der mehrfach-einwertigen Säuren und ihrer Unterscheidung von den mehrwertigen Säuren. Gelegentlich dieser Arbeiten hat er auch wohl die von ihm als Rheotropie bezeichnete und später eingehend untersuchte Erscheinung des Übergangs einer Emulsion in eine einheitliche Lösung durch Bewegen der Flüssigkeit, beobachtet.

Seine einfache Methode zur Darstellung von Ketoxido-Verbindungen durch Einwirkung von Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Alkali auf  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Ketone veranlaßte Weitz zu eingehendem Studium der mannigfachen Umwandlungen dieser Klasse von Verbindungen. Im Zusammenhang hiermit steht auch die Auffindung eines glatt verlaufenden Übergangs aus der aromatischen in die aliphatische Reihe durch Oxydation alkalischer Lösungen von Hydrochinonen mit Wasserstoffperoxyd zur cis-Athylenoxyd- $\alpha, \alpha'$ -dicarbonsäure.

Das wissenschaftliche Glaubensbekenntnis des Jubilars aber findet man zum ersten Mal zusammengefaßt in seiner Publikation zur Theorie der Chinhydrene<sup>a)</sup>. Auf dem Boden der Partialvalenzlehre<sup>b)</sup> seines von ihm hochverehrten Lehrers Johannes Thiele erkannte er, daß das Auftreten von Farbe in den halochromen Verbindungen ungesättigter Ketone, in farbigen Dipolen, in merichinoiden Salzen, den Chinhydrenen und den farbigen Jodiden anorganischer und organischer farbloser Ionen, durch die gleiche Ursache bedingt ist, nämlich durch unvollständige Heteropolarität. An dieser Stelle sei nur kurz darauf hingewiesen, da der folgende Aufsatz von Eugen Müller, dessen Inhalt dem Verfasser erst bei der Korrektur bekannt wurde, diese Arbeiten ausführlicher behandelt.

Hervorgehoben sei nur, daß E. Weitz bereits 1922 gelegentlich seiner Untersuchungen über das N,N'-Dibenzyl- $\gamma, \gamma'$ -dipyridinium-diradikal<sup>c)</sup> ausgesprochen hat, „daß der Absättigungszustand jedes einzelnen Moleküls beliebig zwischen zwei Extremformen liegen kann“. „... nicht das Mengenverhältnis der beiden tautomeren Molekülarten, sondern die sämtlichen Moleküle ändern ihren Zustand nach der einen oder anderen Richtung hin...“ Er hat damit, wie auch unabhängig von ihm W. König<sup>d)</sup> bei seinen Untersuchungen über Polymethin-Farbstoffe, und 1924 F. Arndt und Mitarbeiter<sup>e)</sup> bei der Diskussion der Bindungsverhältnisse in Pyron-Ringsystemen, das ausgesprochen, was wesentlich später aus quantentheoretischen Überlegungen heraus exakter zu der Entwicklung des Resonanzbegriffes besonders durch Pauling führte. Heute ist der für diese Verhältnisse auf Vorschlag von Ch. K. Ingold eingeführte Begriff der „Mesomerie“ jedem Chemiker geläufig.

Nachdem auf Grund des Paramagnetismus der Radikale der Radikalzustand als der einer Molekel mit einem oder mehreren „freien“ Elektronen definiert worden ist, hat

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

<sup>b)</sup> Welchen Wert diese von W. Hückel in der 3. Auflage seines Buches „Theoret. Grundlagen der organ. Chemie“ kritisch behandelten Vorstellungen von Johannes Thiele, wenn man sie von einer gewissen Starrheit befreit, bei konsequenterem Ausbau unter Berücksichtigung unserer Vorstellungen vom Wesen der chemischen Bindung auch heute noch haben können, hat der Jubilar in der Besprechung des Hückelschen Buches [Z. Elektrochemie 47, 664 [1941]] dargelegt.

<sup>c)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 399, 2868 [1922]; 59, 436 [1926].

<sup>d)</sup> J. prakt. Chem. 102, 70 [1921]; 112, 1 [1926].

<sup>e)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 1906 [1924]; 62, 50, Fußnote 14) [1929] 63, 2964 [1930].

Weitz seine Dipyridiniumdiradikale als Quasi-diradikale bezeichnet.

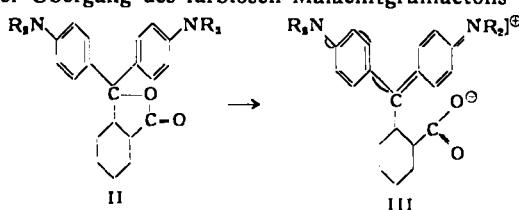
Die sich von diesen zweiwertigen quasi-Radikalen ableitenden Disalze mit zweiwertigen Kationen oder Anionen sind farblos, im Gegensatz zu den intensiv farbigen Monosalzen dieser quasi-Diradikale, die durch Addition von nur einem einwertigen anionischen bzw. kationischen Rest (Halogen, bzw. H oder Metall) entstehen. Der Grund für ihre Farbigkeit ist die verteilte Heteropolarität in den Monosalzen, als welche Weitz auch die von Willstätter als „merichinoid“ bezeichneten tieffarbigen Salze des p-Phenylendiamins erkannte. Die monomolekulare Natur, wie sie in dem von Weitz gebrauchten Symbol I zum Ausdruck kommt, hat er mit K. Fischer und H. W. Schwechten<sup>f)</sup> durch Mol-Gewichtsbestimmungen bewiesen.

Merichinoide Salze können durch unvollständige Oxydation der quasi-Diradikale, durch partielle Reduktion der Disalze oder auch durch Kombination von quasi-Diradikalen mit den Disalzen gewonnen werden. Nach der letzteren Methode konnte Weitz auch beim Zusammenbringen von Lösungen von Kohlenstoff-quasi-diradikalalen in Schwefeldioxyd, wie z. B. Tetraphenyl-p-xylylen, mit ihrem Dichlorid die Bildung tieffarbiger merichinoider Monochloride feststellen.

Chinhydrene sind dimolekular und nach Weitz unvollständig heteropolare Verbindungen von relativ edlen Anion- bz. Kation-quasi-radikalen, bei denen es wegen des zu kleinen Oxydations- bzw. Reduktionspotentials der Komponenten nicht zur Abgabe des Elektrons von dem kationischen an den anionischen Teil gekommen ist.

Verteilte oder unvollständige Heteropolarität, bedingt durch ein nicht fixiertes Elektron, hat also nach Weitz das Auftreten intensiver Farbe zur Folge. Auf die Übertragung dieser Vorstellungen auf Diphenylmethan-, Triphenylmethan- und andere Farbstoffe kann, wie auch auf seine Arbeiten über die radikalartigen Salze der Di- und Triarylamine und der Tetraarylhydrazine, an dieser Stelle nur verwiesen werden.

Abschließend sei noch die Reihe seiner sehr interessanten Arbeiten über die Farbänderung und katalytische Wirkung als Folgen der bei der Adsorption an oberflächenaktiven Stoffen eintretenden Polarisation erwähnt, die eine glänzende Bestätigung seiner Ansichten über die Ursache des Auftretens intensiver Farbe bedeuten. An Silicagel adsorbiertes völlig heteropolares Quecksilberjodid ist nur noch schwach elfenbeinfarbig. Bei seiner Verdrängung aus der Oberfläche durch Wasserdampf wird es wieder rot. Der rote Thioindigo wird bei Adsorption aus seiner Lösung in Benzol an scharf getrocknetes Aluminiumoxyd tief blau, bei Verdrängung aus der Oberfläche mit einer Spur Wasserdampf oder etwas Alkohol wieder rot. Seine intramolekulare Heteropolarität wird eben dadurch, daß man ihn in das starke elektrische Feld des oberflächenaktiven Aluminiumoxyds gebracht hat, verstärkt. Besonders instruktiv ist der Übergang des farblosen Malachitgrünlactons II in



das intramolekulare merichinoidische Farbsalz III. Das farblose Lacton wird aus einer Lösung von Benzol durch Silicagel, Aluminiumoxyd und viele andere Mittel mit intensiv

<sup>f)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 432 [1926]. H. W. Schwechten, Dissertation, Halle 1927.

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 Examinierung 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-

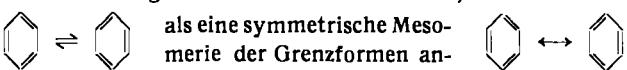
legte man ihre selbständige Existenz mit dem Namen „Desmotropie“, d. h. Bindungswechsel<sup>6)</sup>.

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 Valenztheorie 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

\*) Diese Arbeit widme ich meinen väterlichen Freunden E. Weitz, Gießen, zur Feier seines 70. Geburtstages. Eugen Müller, Tübingen.

<sup>1)</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>2)</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>3)</sup> A. Hantzsch, Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 998 [1905].

<sup>4)</sup> L. Knorr, ebenda 44, 1138 [1911] u. W. Wislicenus, Liebigs Ann. Chem. 291, 147 [1896]; L. Claisen, ebenda 291, 25 [1896].

<sup>5)</sup> Vgl. hierzu H. Henecka: Chemie der Beta-Dicarbonylverbindungen, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1950.

<sup>6)</sup> P. Jacobson, Ber. dtsch. chem. Ges. 20, 1732 [1887]; 21, 2628 [1888].

<sup>7)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 53, 1318 [1920]; 55, 1806 [1922].