

Methodisches.

Die ε -Werte sind durch die Beziehung $\varepsilon = 1/(c \cdot d) \cdot \log I_0/I$ definiert, wo c Mole pro l und d cm bedeuten. Die Messungen nach der Methode von V. Henri geschahen im Gebiet der Wellenlängen bis 2200 Å mit einem Quarzspektrographen von Steinheil²⁵⁾, im Gebiete kürzerer Wellen bis etwa 1800 Å mit Hilfe einer Fluorit-Vakuumapparatur²⁶⁾. In der Nähe des Übergangsbereiches, etwa zwischen 2200 und 2300 Å, besteht aus technischen Gründen eine gewisse Unsicherheit.

In der Regel wurden 0.01- und 0.001-mol. Lösungen untersucht; bei der Benutzung der Vakuumapparatur gingen wir mit den Schichtdicken bis auf 20 μ herunter. Die Alkalisalze des Carbostyrils und Benzimidazols wurden bei großem Überschuß von Natriummethylat untersucht, der für die 0.01-mol. Lösung etwa das 20—40-fache des theoretischen Wertes ausmachte; wurden diese Lösungen verdünnt, so geschah das mit dem ursprünglich benutzten Methylat, um die Hydrolyse möglichst zurückzudrängen.

Die Darstellung des Carbostyryl-*N*-methylesters geschah nach P. Friedländer und F. Meyer²⁷⁾, die des *O*-Esters nach P. Friedländer und H. Ostermaier²⁸⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft haben wir für Überlassung von Mitteln bestens zu danken.

39. Fritz Arndt und Bernd Eistert: Über die konstitutionellen Voraussetzungen der Mesomerie. Stereomerie und Mesomerie (Mit Bemerkungen von K. A. Jensen).

[Aus Ludwigshafen a. Rh. eingegangen am 16. Dezember 1938.]

In einer kürzlich mitgeteilten Abhandlung „Über die Tautomerie und Mesomerie der Carbonamid-Gruppe“¹⁾ haben wir auf einige neue Gesichtspunkte hingewiesen, die sich aus der Mesomerie-Vorstellung für die Behandlung von Tautomerie-Problemen ergeben. Zu weitgehend übereinstimmenden Folgerungen kommt K. A. Jensen²⁾ in einer kurz nach unserer Arbeit veröffentlichten Abhandlung „Zur Definition der Tautomerie“. Insbesondere betont auch Jensen, daß Tautomerie-Verhältnisse als solche nur durch Infrarot- und Raman-Effekte, nicht dagegen durch optische Effekte im Sichtbaren und Ultraviolett erkennbar seien; er nimmt dabei zu der Diskussion Biltz-Fromherz über die Tautomerie der Harnsäure³⁾ im gleichen Sinne Stellung wie wir. Daß hier ein anderer Fachgenosse ganz unabhängig und nahezu gleichzeitig ebenfalls auf die Wichtigkeit der neuen Gesichtspunkte

²⁵⁾ Näheres s. H. Ley u. F. Volbert, Ztschr. physik. Chem. (A) **130**, 308 [1927].

²⁶⁾ H. Ley u. B. Arends, Ztschr. physik. Chem. (B) **17**, 201 [1932].

²⁷⁾ B. **20**, 2009 [1887].

²⁸⁾ B. **15**, 332 [1882]; s. auch L. Knorr, B. **30**, 930 [1897].

¹⁾ F. Arndt u. B. Eistert, B. **71**, 2040 [1938].

²⁾ Journ. prakt. Chem. N. F. **151**, 177 [1938].

³⁾ H. Biltz, Journ. prakt. Chem. N. F. **145**, 65 [1936]; H. Fromherz u. A. Hartmann, B. **69**, 2420 [1936]; H. Biltz, ebenda, 2750; E. Agallidis, H. Fromherz u. A. Hartmann, B. **71**, 1391 [1938].

punkte hinweist, ist ein erfreuliches Zeichen dafür, daß diese Fragen jetzt ihrer allgemeinen Klärung zugeführt werden. Zu begrüßen ist auch Jensens Hinweis darauf, daß viele Fälle, die früher unter den Begriff „Tautomerie“ eingeordnet wurden, heute als „Mesomerie“ zu behandeln sind. Dagegen kommt die definitionsgemäße Abgrenzung der beiden Begriffe nicht ganz klar zum Ausdruck. Wegen der grundsätzlichen Wichtigkeit dieser Frage⁴⁾ sei auf diesen Punkt ausführlich eingegangen.

Der theoretische Begriff „Tautomerie“ bedeutet: Gleichgewicht zwischen Isomeren⁵⁾. Jensen erörtert konstitutionelle und katalytische Faktoren, welche für die Geschwindigkeit der gegenseitigen Umlagerung maßgebend sind. Diese sind jedoch streng zu trennen von der Lage des Tautomerie-Gleichgewichtes. Die Lage des Gleichgewichtes ist gemeint, wenn man z. B. von der „Enolisierungs-Tendenz“ eines Ketons spricht. In die Definition des Tautomerie-Begriffs geht die Umlagerungs-Geschwindigkeit nur insofern ein, als sie nicht allzu klein sein darf; man würde sonst von einer gewöhnlichen Isomerie sprechen. Dagegen kann die Geschwindigkeit beliebig groß sein, d. h. es ist grundsätzlich gleichgültig, ob man die isomeren Einzel-Individuen als solche isolieren kann oder nicht; ihr Nachweis ist mitunter mittels der Diazomethan-Reaktion möglich⁶⁾. Hiervon wurde bei den Biltzschen Untersuchungen³⁾ Gebrauch gemacht. Jeder Formel entspricht hier jedenfalls eine als solche existenzfähige „Form“.

Die konstitutionelle Voraussetzung dafür, daß zwei (oder mehrere) isomere Formeln zueinander nicht im Verhältnis der Tautomerie, sondern in dem der Mesomerie stehen, wurde von dem einen von uns⁷⁾ ursprünglich so formuliert, daß die Formeln „die gleiche gegenseitige Lage aller Atomkerne aufweisen“. Es liegt dann eine einheitliche „Form“ vor, die durch zwei (oder mehrere) Formeln eingrenzend beschreibbar ist.

Jensen behandelt nun auf der letzten Seite seiner Arbeit die Verhältnisse in den Anionen von Nitro-paraffinen. Für diese sind die beiden elektromeren Grenzformeln I und II möglich. (Jeder Strich = ein Elektronenpaar; einsame Elektronenpaare = Querstriche):

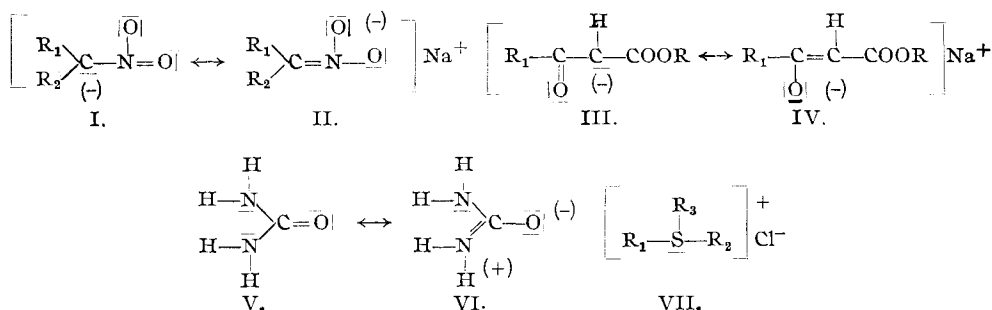
⁴⁾ Wie wichtig es ist, daß die Verhältnisse von chemischer Seite möglichst klar dargestellt werden, zeigt die Behandlung des Mesomerie-Problems in neueren Lehrbüchern. So findet sich in dem soeben erschienenen „Lehrbuch der Chemischen Physik“, Herausgeber A. Eucken, Leipzig 1938, Bd. I auf S. 393 der mißverständliche Satz: „Freilich ist eine scharfe Grenze zwischen dem normalen Fall der Tautomerie und der Resonanz verschiedener Valenzbilder“ (d. i. Mesomerie) „nicht zu ziehen“. — Da dort keine chemischen Arbeiten zum Mesomerie-Problem zitiert sind, kann bei dem der Materie ferner stehenden Leser ein unrichtiges Bild über die Entwicklung und den heutigen Stand der Frage entstehen, deren Bedeutung für die Chemie im übrigen in jenem Buche durchaus betont wird.

B. Eistert.

⁵⁾ vergl. K. Schaub, A. **300**, 222 [1898].

⁶⁾ s. F. Arndt, Istanbul Univ. Fen Fak. Mecmuası **1**, 8 [1936].

⁷⁾ F. Arndt, B. **62**, 1168, Fußn. 4 [1929]; **63**, 587, Fußn. 2, u. bes. 2965 [1930]. Hier steht überall statt „Mesomerie“ die Vokabel „Zwischenstufe“. Die Ingoldsche Vokabel „Mesomerie“ (mesomerism) an Stelle von „Zwischenstufe“, „Zwischenzustand“ oder „Resonanz“ wurde in das deutsche Schrifttum erst 1936 übernommen: F. Arndt u. B. Eistert, B. **69**, 2392 Fußn. 42 [1936]. Diesem Vorschlag schloß sich von physikalischer Seite alsbald E. Hückel an: Ztschr. Elektrochem. **43**, 764 [1937].



Hierzu sagt Jensen: „Es ist nun sehr wichtig, zu beachten, daß die beiden Ionen“ (also I und II) „nicht mesomer“ (gemeint ist: nicht Grenzformeln einer Mesomerie) „sein können, weil sie nicht dieselbe räumliche Konfiguration besitzen, also sich nicht nur in der Elektronenverteilung, sondern auch in der Lage der Atomkerne voneinander unterscheiden. Das erste Ion muß tetraedrisch sein (ein Ion R_3C^- ist ja isoster mit dem Sulfonium-Ion R_3S^+), das zweite aber plan (wegen der Doppelbindung). Die Ionen müssen also eine selbständige Existenz haben.“

Diese Sätze stellen eine grundsätzliche Frage zur Diskussion, nämlich die nach den Zusammenhängen zwischen Stereochemie und Mesomerie.

Zunächst können die angeführten Sätze mit dem gleichen Recht auch auf die beiden elektromeren Grenzformeln des Anions jeder β -Dicarbonyl-Verbindung, z. B. des Acetessigesters $\text{III} \longleftrightarrow \text{IV}$, angewendet werden, ferner auf fast alle anderen aliphatischen mesomeren Systeme, wie Amide, Thioamide, Harnstoff $\text{V} \longleftrightarrow \text{VI}$ usw. Wie man sich am räumlichen Modell leicht klar macht, ist in all diesen Fällen die wesentliche Voraussetzung für die Mesomerie, daß nämlich die an den elektromeren Verschiebungen unmittelbar beteiligten Atome in einer Ebene liegen, für beide Grenzformeln erfüllt. Zum Beispiel liegen sowohl in Formel I wie auch in II die Kerne von C, N und zwei O in einer Ebene, desgleichen in Formel V wie in VI die Kerne von N, C und O; entsprechendes gilt bei III und IV. Dagegen würden R_1 und R_2 in Formel I, wenn man auf das sie tragende C-Atom das Tetraedermodell anwenden wollte, außerhalb der Mesomerie-Ebene liegen, in Formel II dagegen innerhalb derselben; das gleiche würde aber auch für die beiden H am unteren N der Formeln V bzw. VI gelten und für die Substituenten am zentralen C-Atom des Acetessigesters-Anions III bzw. IV usw. Mit anderen Worten: Wenn Jensens Überlegung zuträfe, so wäre eine Mesomerie überhaupt bei keiner aliphatischen Struktur möglich, sondern könnte nur eintreten, wenn alle Substituenten auch nach dem klassischen Modell in der Mesomerie-Ebene liegen, d. h. bei ebenen Ringen wie Benzol, Pyron usw.

Der Kernpunkt des Problems liegt in folgendem: Was in einer organischen Molekel die gegenseitigen sterischen Lagen der Atome bestimmt, ist das gemeinsame Elektronen-System, an dem sie Anteil haben; denn das Elektronen-System ist ja das „Organ“, mittels dessen ein Atom mit der Umwelt in Verbindung steht. Die wesentliche Aussage der Mesomerie-Theorie lautet: Wenn zwei scheinbar verschiedene Formeln durch bloße Elektronen-Verschiebungen ineinander übergehen können, so beschreiben zwei solche Formeln

in Wirklichkeit nicht zwei verschiedene Elektronen-Systeme, sondern nur eines, das zwischen den durch sie angegebenen Grenzen liegt und als solches nicht direkt formulierbar ist. Vom Standpunkt der Quantentheorie bedeutet das: Die Gesamt-Eigenfunktion der Elektronen-Wolke der Verbindung läßt sich im Näherungs-Verfahren berechnen, wenn man die der einen Formel entsprechende Eigenfunktion „in Resonanz“ setzt mit der der anderen Formel entsprechenden Eigenfunktion. Dieses eine Elektronen-System kann daher nicht zwei verschiedene Arten von sterischen Lagen bestimmen, sondern nur eine. Wenn man sich die Mesomerie grob-bildlich als „Oszillation“ des Elektronen-Systems veranschaulicht, so muß man sich diese Oszillation als so schnell vorstellen, daß die schweren Atom-Kerne ihr nicht folgen können, sondern in bestimmten Mittellagen verharren, wo sie nur solche Schwingungen ausführen, wie sie in jeder mehr-atomigen Molekel stattfinden.

Bei dem Vergleich der Formel I eines Nitro-paraffin-Anions mit dem Sulfonium-Kation VII darf demnach folgender wesentlicher Unterschied nicht übersehen werden:

Zwar trägt sowohl das C-Atom in Formel I bzw. III (und das N-Atom in Formel V) als auch das S-Atom im Sulfonium-Kation VII je ein einsames Elektronenpaar. Aber dieses ist in dem Sulfonium-Kation VII auf das Schwefel-Atom „festgelegt“, weil es dort an keiner Mesomerie teilnehmen kann. Das gleiche gilt, wie hinzugefügt werden kann, auch für das einsame Schwefel-Elektronenpaar in den Sulfoxyden und Sulfinsäure-Estern; denn da deren Sauerstoff-Atome nicht doppelt gebunden sind, sondern semipolar, so fehlt es auch hier an einer Aufnahme-Stelle für die einsamen Elektronen des Schwefels. Bei diesen Schwefel-Verbindungen ist daher für die drei am Schwefel haftenden Substituenten das Tetraeder-Modell gültig, d. h. für diese drei Substituenten bilden drei Tetraeder-Ecken eine zumindest bevorzugte Lage, und das einsame Elektronenpaar wirkt gleichsam als vierter Substituent⁸⁾. Sind außerdem die drei Substituenten voneinander verschieden, so kann solche Konfiguration optisch asymmetrisch sein; daher können gewisse Sulfonium-Salze mit drei verschiedenen R, wenn die sonstigen konstitutionellen Bedingungen günstig sind, sowie entsprechende Sulfoxyde und Sulfinsäure-Ester in optisch aktiven Formen erhalten werden⁹⁾.

Dagegen kann das einsame C-Elektronenpaar in Formel I bzw. III, ebenso das einsame N-Elektronenpaar in Formel V an der durch die Grenzformeln I \longleftrightarrow II bzw. III \longleftrightarrow IV bzw. V \longleftrightarrow VI beschriebenen Mesomerie teilnehmen. Daher ist das in den Formeln I, III oder V erscheinende Elektronen-System fiktiv und kann deshalb keine realen sterischen Lagen bestimmen; d. h. auf die an diesen C- bzw. N-Atomen haftenden Substituenten ist das Tetraeder-Modell nicht anwendbar. Vielmehr bringt das mesomere Elektronen-System, vermöge seiner „Resonanz-Energie“, also zugunsten des Energie-Gefälles beim Übergang in die mesomere „Energie-Mulde“¹⁰⁾, die Substituenten in solche räumliche Lagen, wie sie dem Maximum

⁸⁾ vergl. F. Arndt u. H. Scholz, B. **66**, 1013 [1933]; F. Arndt u. B. Eistert, B. **69**, 1805 [1936].

⁹⁾ J. Kenyon, H. Philipps u. Mitarb., Journ. chem. Soc. London **127**, 2552 [1925]; **1928**, 3000; dort weitere Literatur.

¹⁰⁾ s. hierzu: B. Eistert, „Tautomerie u. Mesomerie“ (Stuttgart 1938), S. 63 u. 64 oben.

an Resonanz-Energie entsprechen. Diese Verhältnisse ändern sich nur dann, wenn zwei von den drei Substituenten, die an einem mesomerie-beteiligten Atom haften, ihrerseits durch konstitutionelle Faktoren, die außerhalb des eigentlichen mesomeren Atom-Systems liegen, eine starke sterische Beeinflussung erfahren, z. B. wenn sie ihrerseits Mitglieder eines alicyclischen Ringes sind. (Beispiel: Hydrinden¹¹.) In einem alicyclischen Ringe sind ja alle Atome durch „Elektronenpaare erster Art“ (σ -Elektronen) aneinander gebunden, und für solche Bindungen gelten das Tetraeder-Modell und die diesem entsprechenden Lagen-Winkel¹²). In diesen Fällen ist u. U. das Energie-Gefälle der Mesomerie nicht imstande, die für den Energie-Gewinn günstigsten räumlichen Lagen zu erzwingen, vielmehr bringt hier umgekehrt der von außerhalb des mesomeren Systems, aber innerhalb der Molekel ausgeübte sterische Zwang die Energie-Mulde des π -Elektronen-Systems in eine Lage, welche sie ohne solchen sterischen Zwang nicht einnehmen würde. Hier „siegen“ sozusagen die σ -Elektronen des alicyclischen Ringes über die π -Elektronen des aromatischen. Dieser Fall liegt bei dem Mills-Nixon-Effekt¹³) vor.

Bei einfachen olefinischen Doppelbindungen ist man ja in Wirklichkeit schon immer stillschweigend von dem Tetraeder-Modell in seiner ursprünglichen Bedeutung abgewichen. Denn das Tetraeder-Modell ist doch nur die Versinnlichung der Tatsache, daß sich die „Valenz“ des Kohlenstoffs in gesättigten Verbindungen nach vier räumlichen Vektoren äußert. In den ungesättigten Verbindungen erstrecken sich die Kräfte aber nur nach drei Richtungen. Das Tetraeder-Modell würde in seinem ursprünglichen Sinne also freie Drehbarkeit und zwei „freie Valenzen“ fordern; die Bayersche Spannungs-Theorie war ein Versuch, mit diesem Widerspruch fertig zu werden. Vom heutigen Standpunkt aus gesehen überwiegt bei der einfachen Doppelbindung diejenige Grenzformel, die der üblichen Doppelbindungs-Formel entspricht, in der Beschreibung des tatsächlichen mesomeren Zustandes so stark, daß für die Substituenten die Lagen rechts und links außerhalb der Mesomerie-Ebene als bevorzugt und mehr oder weniger stabil erscheinen. Der anfangs gegen die Mesomerie-Vorstellung zuweilen erhobene Einwand, daß sie die Grundlage für die Erklärung der *cis-trans*-Isomerie aufhebe, trifft daher nicht zu¹³); im Gegenteil, gerade die Mesomerie und der ihr zugrunde liegende besondere Charakter der π -Elektronen führt zu dem *cis-trans*-Modell.

Die konstitutionellen Voraussetzungen für das Vorliegen von Mesomerie sind nach den obigen Darlegungen präziser zu fassen, als dies ursprünglich⁷) geschehen war, und zwar wie folgt:

„Voraussetzung für das Mesomerie-Verhältnis zwischen zwei (oder mehreren) isomeren Formeln ist, daß in ihnen die räumliche Reihenfolge aller aneinander gebundenen Atome gleich, und nur die Elektronenverteilung verschieden ist, und daß die an den elektromeren Verschiebungen beteiligten Atome in einer Ebene liegen können.“

¹¹) „Tautomerie u. Mesomerie“, S. 100ff.

¹²) F. Hund, Ztschr. Physik **73**, 1, 565 [1931]; L. Pauling, Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 1367 [1931]; J. H. van Vleck, Journ. chem. Physics **1**, 177, 219 [1933].

¹³) „Tautomerie u. Mesomerie“, S. 69. Vergl. E. Hückel, Ztschr. Elektrochem. **43**, 753 [1937].

Das Wort „räumlich“ schließt *cis-trans*-isomere Formeln aus. Die Worte „aneinander gebunden“ deuten an, daß z. B. die Alkali-Salze von sauren tautomeren Verbindungen nicht tautomer, sondern mesomer sind, da das Alkalimetall-Kation in ihnen nicht „gebunden“ ist, d. h. mit keinem Atom des Anions ein Elektronenpaar gemeinsam hat, sondern zu dem gesamten organischen Anion in Ionen-Beziehung steht¹⁴⁾.

Die gleiche räumliche Reihenfolge bewirkt, daß auch die gegenseitigen sterischen Lagen gleich sein können; daß sie es aber wirklich sind, ist nicht als Voraussetzung, sondern erst als Folge der Mesomerie zu betrachten.

Man kann die Frage aufwerfen, ob bei verschiedenen polymorphen Krystall-Formen eines Salzes mit mesomerem Ion das Gegen-Ion etwa verschiedene Gitterpunkte einnimmt, die den verschiedenen Grenzformeln in verschiedenem Grade nahestehen¹⁵⁾. Diese Möglichkeit gilt aber nur für den festen, krystallinen Zustand. In Lösung müssen die etwaigen Unterschiede sofort verschwinden bzw. sie können dort nicht bestehen.

Bei den über die Lösungs-Phase entstehenden Alkali-Salzen von Nitro-paraffinen kann also, nach obigem, von einer getrennten Existenz der Anionen I und II, d. h. von einer Tautomerie dieser Anionen, ebensowenig die Rede sein wie bei den Anionen von β -Dicarbonyl-Verbindungen III \longleftrightarrow IV. Formeln I und II können nur Grenzformeln der Mesomerie eines einheitlichen Anions sein. Ein Nitroparaffin-Anion ist m. a. W. in ähnlicher Weise ein „Syn-Ion“^{15a)} wie das Acetessigester-Anion. Die bekannten Befunde von R. Kuhn und K. Albrecht¹⁶⁾ sowie von R. L. Shriner und J. H. Young¹⁷⁾, wonach optisch aktive Nitro-paraffine VIII bei vorsichtigem Arbeiten in der Kälte optisch aktive Alkalimetall-Salze liefern, sind daher nicht auf die von Jensen a. a. O. vorgeschlagene Weise erklärbar.

R. Kuhn hat zur Erklärung seines Befundes bekanntlich angenommen, daß dem Anion ausschließlich die starre Formel I zukäme. Dies würde zwar die optische Aktivität erklären, aber diese Annahme setzt voraus, daß die N=O-Doppelbindung der Nitro-Gruppe überhaupt keinen „elektromeren Effekt“ habe. Dazu steht das gesamte sonstige Verhalten der Nitro-paraffine in Widerspruch¹⁸⁾: Die Doppelbindung der aliphatischen Nitro-Gruppe verhält sich z. B. gegen Diazomethan¹⁸⁾ oder Grignard-Reagens¹⁹⁾ im wesentlichen ebenso wie eine Carbonyl-Gruppe, und in β -Nitro-ketonen fungiert sie ebenso wie die C=O-Gruppe in β -Diketonen als „Konjugations-Partner“. Sie besitzt also einen sehr deutlichen elektromeren (—E-)Effekt¹⁸⁾. Zwar ist dieser geringer als bei den übrigen „acidifizierenden“ Substituenten mit mehrfachen Bindungen²⁰⁾; aber hieraus läßt sich nicht folgern, daß in der Mesomerie des Anions I \longleftrightarrow II die Grenzformel I einen genügend starken

¹⁴⁾ vergl. hierzu den Schluß der Abhandlung S. 209.

¹⁵⁾ „Tautomerie und Mesomerie“, S. 139. Dort muß es statt „isomorph“ heißen: „polymorph“.

^{15a)} Vergl. Ch. Prévost u. A. Kirrmann, Bull. Soc. chim. France [4] **49**, 194 [1931].

¹⁶⁾ B. **60**, 1297 [1927]. ¹⁷⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 3332 [1930].

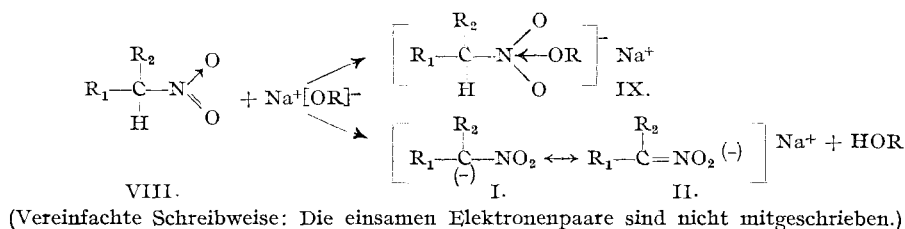
¹⁸⁾ F. Arndt u. J. D. Rose, Journ. chem. Soc. London **1935**, 1.

¹⁹⁾ J. Benard, B. **40**, 3065 [1907].

²⁰⁾ F. Arndt u. J. D. Rose, a. a. O. 2; F. Arndt, H. Scholz u. E. Frobel, A. **521**, 111 [1935].

Anteil haben könne, um asymmetrische Konfigurationen zu ermöglichen, zumal wenn man die sterische Instabilität wirklicher Carbeniat-Strukturen²¹⁾ in Betracht zieht. Vielmehr muß sich ein Nitroparaffin bei der Abionisierung eines Protons grundsätzlich ebenso verhalten wie eine Carbonyl-Verbindung.

Man wird deshalb eine andere, einfachere Erklärung für das beobachtete Drehungs-Vermögen des Einwirkungs-Produktes von Alkali-Alkoholat auf optisch-aktive Nitro-paraffine heranziehen dürfen. Eine solche wurde von dem einen von uns bereits früher angedeutet²²⁾ und in der Zwischenzeit von anderer Seite²³⁾ eingehender dargelegt: Die Einwirkung von Natriumalkoholat auf das Nitroparaffin VIII kann, statt unter direkter Abionisierung des Protons vom Zentral-C-Atom zum mesomeren Anion I \longleftrightarrow II zu führen, einfach in einer Einlagerung von Alkoholat-Anion $[\text{OR}]^-$ in die aufgerichtete $\text{N}=\text{O}$ -Doppelbindung bestehen:



In dem so entstehenden Anion IX ist am Asymmetrie-Zentrum selbst keine Veränderung erfolgt; der von Kuhn bzw. Shriner beobachtete Effekt findet also eine einfache Erklärung, wenn neben dem (optisch inaktiven) mesomeren Anion I \longleftrightarrow II in gewissem Umfang auch das (optisch aktive) Anion IX gebildet würde. Aus den Befunden von Kuhn und Shriner ergibt sich somit kein Grund, für die Anionen von Nitro-paraffinen grundsätzlich andere Vorstellungen zu entwickeln als für die von Carbonyl-Verbindungen.

Wenn vorstehend abgeleitet wurde, daß mesomerie-fähige Molekeln tatsächlich mesomer zwischen sämtlichen Grenzformeln sein müssen, so ist damit nichts über die Molekeln „in statu nascendi“ gesagt. Deren Verhalten läßt sich in guter Näherung so beschreiben, als ob ihnen eine bestimmte Grenzformel zukäme: Die Verbindung reagiert, bevor sie sich zum energieärmeren mesomeren Zustand stabilisiert²⁴⁾. Während z. B. das mesomere Anion des Malonesters im fertigen Natrium-malonester nicht mit Benzaldehyd reagiert²⁵⁾, setzt sich im „Reaktions-Knäuel“: Benzaldehyd + Malonester + Alkali das durch Abionisierung eines Protons aus der CH_2 -Gruppe des Malonesters entstehende Anion mit dem Aldehyd um, bevor es in den

²¹⁾ D. Gibson, Journ. chem. Soc. London **1931**, 2638; s. auch C. K. Ingold u. J. A. Jessop, ebenda **1930**, 713.

²²⁾ F. Arndt u. J. D. Rose, a. a. O. 5; vergl. auch A. Hantzsch, B. **32**, 630 [1899] sowie A. Burawoy, B. **65**, 948 [1932].

²³⁾ H. V. Sidgwick, T. W. J. Taylor u. W. Baker, „Organic Chemistry of Nitrogen“ [Oxford 1937] S. 239/240.

²⁴⁾ „Tautomerie u. Mesomerie“, S. 133; vergl. auch S. 52 u. S. 107, Fußn. 46.

²⁵⁾ E. Müller u. Mitarbb., A. **491**, 251 [1931]; **515**, 97 [1935].

energie-armen mesomeren Zustand übergeht²⁴⁾. — Diese „Gültigkeit“ einer Grenzformel gilt aber nur für den reagierenden und nicht für den ruhenden Zustand einer mesomerie-fähigen Molekel.

Anschließend sei noch kurz auf einige, für die Klarheit der weiteren Diskussionen nicht unwesentliche Nomenklatur-Fragen eingegangen: Man findet heute im Schrifttum öfters die Ausdrücke „Mesomere Formeln“ und „Mesomere Formen“ beide im gleichen Sinne gebraucht. Das Wort „Mesomerie“ bedeutet sinn- und definitionsgemäß „Zwischenzustand“. Eine Wortbildung: „Mesomere Formeln“ ist deshalb sprachlich widersinnig. Formeln können nur isomer sein; die Grenzformeln der Mesomerie sind elektronen-isomer oder, abgekürzt ausgedrückt, „elektromer“. Sie gehen ineinander formal durch „Elektronen-Verschiebungen“ oder „elektromere Verschiebungen“ über.

Es empfiehlt sich ferner, den Ausdruck „Struktur“ nur auf das räumliche Gerüst aus Atomen und den sie verbindenden Elektronenpaaren erster Art zu verwenden²⁶⁾ und an Stelle des der unitarischen „Valenz“-Lehre entlehnten Ausdrucks „Valenz-Struktur“ stets die physikalisch sinnvolle Vokabel „Grenzformel“ zu verwenden. Überhaupt sollte der vieldeutige Ausdruck „Valenz“ nur noch zur Kennzeichnung früherer Anschauungen verwendet werden. An seiner Stelle stehen uns heute ja eindeutig definierte Ausdrücke zur Verfügung, nämlich:

An Stelle von: „Freie Valenz“ je nachdem was gemeint ist:
a) (Oktett)-Lücke, b) Einzel-Elektron, c) einsames Elektronenpaar.

An Stelle von: „Beteiligte Valenz“ je nachdem was gemeint ist:
d) (Atom-) Bindung (= anteiliges Elektronenpaar, eventuell polarisiert),
e) Ionenbeziehung (= Ladung und Coulomb-Kräfte, eventuell mit Deformation).

An Stelle des unitarischen Begriffes der „(formalen) Wertigkeit“ besitzen wir heute die physikalisch eindeutigen Begriffe: „Bindigkeit“ (= Anzahl der mit anderen Atomen gemeinsamen Elektronen-Paare) und „elektrische Wertigkeit“ (= Anzahl der Elektronen, die ein Atom in der jeweils vorliegenden Verbindung aufgenommen hat oder überwiegend beansprucht (negative Wertigkeit) bzw. abgegeben hat oder überwiegend beanspruchen läßt (positive Wertigkeit).

Istanbul und Ludwigshafen a. Rh., November 1938.

Bemerkungen zur obenstehenden Abhandlung von F. Arndt u. B. Eistert (von K. A. Jensen, Kopenhagen).

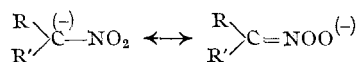
Die HHrn. Arndt und Eistert hatten die Freundlichkeit, mir das Manuskript ihrer Abhandlung vor deren Veröffentlichung zu zeigen. Ihren Ansichten kann ich mich weitgehend anschließen, insbesondere auch ihrer Präzisierung der Voraussetzungen für Mesomerie. Die Gegensätze bezüglich des Problems der Nitroverbindungen lassen sich vielleicht teilweise auf eine mangelhafte Präzisierung meiner Anschauungen zurückführen.

²⁶⁾ Wir verdanken diese Anregung einer Diskussions-Bemerkung von Hrn. Kollegen C. Schöpf, Darmstadt. Im Buche „Tautomerie u. Mesomerie“ konnte diese Unterscheidung leider nicht mehr berücksichtigt werden.

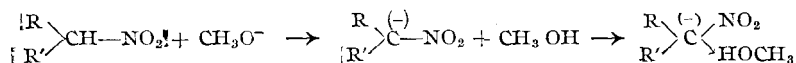
Daß man zwei Formeln als Grenzformeln einer Mesomerie bezeichnet, bedeutet so viel, daß die Elektronenverteilung der mesomeren Verbindung zwischen der durch die elektromeren Formeln gegebenen Elektronenverteilung liegt; dagegen muß man sich vorstellen, daß die Lagen der Atomkerne in den Grenzformeln dieselben wie in der mesomeren Verbindung sind. Die elektromeren Grenzstrukturen haben keine reale Existenz; ihre Anwendung ist nur Ausdruck dafür, daß man ein bestimmtes Näherungsverfahren verwendet²⁷⁾.

Eine andere Frage ist aber, ob die Ionen, die den Grenzformeln nicht nur in der Elektronenverteilung, sondern auch in der räumlichen Konfiguration entsprechen, nicht kurze Zeit existenzfähig sein könnten. Ich habe dies für möglich gehalten; diese Anschauung wollte ich auf der letzten Seite meiner Abhandlung zum Ausdruck bringen. Ein Mißverständnis war allerdings die Annahme, daß bei den Nitroverbindungen spezielle Verhältnisse vorliegen könnten.

Eine Enol- und eine Keto-Form sind ja unzweifelhaft räumlich verschieden; sie unterscheiden sich sowohl in den Atomabständen wie in der Konfiguration. Wenn die beiden Formen bei der Dissoziation in das gemeinsame, mesomere Ion übergehen, muß also gleichzeitig eine Änderung der Konfiguration erfolgen; da diese Umlagerung Änderung der Lagen der Atomkerne fordert, kann sie nicht im eigentlichen Sinne momentan sein. Auf der anderen Seite ist auch die Entfernung des Protons kein momentaner Vorgang, und wenn die Umlagerung und die Abgabe des Protons mit etwa gleich großer Geschwindigkeit geschehen, kann man nur das mesomere Ion als Resultat der Dissoziation ansehen. Es ist aber wohl möglich, daß in gewissen Fällen die Abgabe des Protons schneller als die Umlagerung verläuft; man hat dann bei der Dissoziation der Enol- und Keton-Form im ersten Augenblick zwei verschiedene, selbständige Ionen, die sich allerdings schnell in das gemeinsame, mesomere Ion umlagern. Dies schien mir bei den Nitroverbindungen $RR'CHNO_2$ der Fall zu sein. Ich stimme jetzt mit Arndt und Eistert darin überein, daß das Schlußprodukt der Dissoziation das mesomere Ion:



ist; die linksstehende, fiktive Grenzformel der Mesomerie ist aber nicht mit dem tetraedrischen Ion zu verwechseln, das sich als Anfangsprodukt bilden könnte. Bei den Versuchen von Kuhn und Shriner konnte das primär gebildete Ion dann durch Solvatbildung stabilisiert werden:

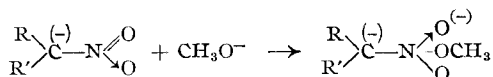


Eine ähnliche Erklärung hat auch Shriner gegeben. Es ist allerdings zu bemerken, daß das Methanol-Molekül kaum anders als mittels einer „H-Brücke“ („hydrogen-bond“) an das C-Atom gebunden sein kann, so daß

²⁷⁾ vergl. E. Hückel, „Theorie ungesättigter u. aromatischer Verbindungen“ (Berlin, 1938).

ein derartiges Ion kaum auf dem Umwege über eine Dissoziation des Protons und eine sofort folgende Anlagerung von Methanol entstehen würde, sondern eher als Produkt einer direkten Methylat-Addition aufzufassen ist. Die optische Aktivität würde deshalb unzweifelhaft erhalten bleiben, aber es wäre zu erwarten, daß das Ion durch Abgabe des Methanol-Moleküls leicht racemisiert würde, weil dabei das mesomere „Syn-Ion“ entstünde.

Bei den Versuchen von Kuhn und Shriner hätte sich auch das primär gebildete, tetraedrische Ion durch Anlagerung eines weiteren Methylat-Anions an die Nitrogruppe stabilisieren können, denn dadurch würde die Nitrogruppe unfähig werden zu einer Beteiligung an einer Mesomerie:



Die Erklärung, die Arndt und Eistert geben, daß sich nämlich das Methylat-Ion an die undissoziierte Nitroverbindung anlagert, erklärt aber vielleicht besser, daß die Drehung der alkalischen Lösung bei den Versuchen von Kuhn und Shriner sich praktisch nicht mit der Zeit ändert (allerdings ist nicht recht einzusehen, warum die starke Base CH_3O^- nicht zuerst mit der sauren Stelle des Nitrobutans, d. h. mit der CH -Gruppe, reagieren sollte). Es ist bekannt, daß aromatische Nitroverbindungen sich mit CH_3ONa verbinden können, und daß durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Nitromethan zunächst ein „Alkoholat“ entsteht²⁸⁾; andererseits gibt aber tert. Nitrobutan, $(\text{CH}_3)_3\text{CNO}_2$, keine Verbindung mit Natriummethylat. Als völlig geklärt können wohl demnach die Verhältnisse im speziellen Falle der optisch aktiven Nitroverbindungen noch nicht angesehen werden.

Diese spezielle Frage berührt aber nicht die allgemeinen Ausführungen von Arndt und Eistert über die konstitutionellen Voraussetzungen der Mesomerie und die Beziehungen zwischen Stereomerie und Mesomerie, deren Richtigkeit einleuchtet, und die viele bisher noch bestehende Unklarheiten beseitigen dürften.

Nachtrag bei der Korrektur. Von F. Arndt und B. Eistert.

Wir teilen durchaus die Auffassung von Jensen, daß man beim Dissoziations-Gleichgewicht freier keto-enol-tautomerer Verbindungen mit dem Keto-Anion und mit dem Enol-Anion als getrennten Individuen rechnen kann; diese Ansicht ist von dem einen von uns auch bereits dargelegt worden²⁹⁾. Sie ist besonders deshalb wichtig, weil sie gewisse Schwierigkeiten bei der Definition der Säure-Dissoziations-Konstanten von Keto- und Enol-Form zu vermeiden ermöglicht. C. H. Gustafsson³⁰⁾ hat diese Dissoziations-Konstanten an Hand der Konzentration des mesomeren „Syn-Ions“ definiert und ist dadurch zu der Schlußfolgerung geführt worden, daß bei allen tautomeren Verbindungen, in deren Gleichgewicht zu mehr als 50% Enol-Form vorliegt, die Säure-Dissoziations-Konstante der Keto-Form größer ist als

²⁸⁾ V. Meyer, A. **171**, 33 [1874]; J. U. Nef, A. **280**, 272 [1894].

²⁹⁾ F. Arndt u. C. Martius, A. **499**, 261, Fußn. 1 [1930].

³⁰⁾ Finska Kemistsamfundets Meddelanden I, 2 [1938].

die der Enol-Form. Dies Ergebnis, obschon formal korrekt, wirkt einigermaßen paradox, da die wirkliche Acidität, d. h. die Proton-Beweglichkeit, der Enol-Form größer ist als die der Keto-Form. Gustafsson ist daher gezwungen, die Protonen-Beweglichkeit nicht zu der Dissoziations-Konstanten, sondern zu der Geschwindigkeit der Dissoziation in Beziehung zu setzen; dies hat zur Folge, daß der eigentlich treibende Faktor bei der Enolisierung, nämlich der „elektromere Effekt der Molekel“³¹⁾

$$\ln \frac{[E^-]}{[C^-]}$$

(wobei $[E^-]$ die Konzentration an wirklichem Enol-Anion, $[C^-]$ die an wirklichem Keto-Anion bedeutet) in seinem Ansatz überhaupt nicht auftritt. Rechnet man dagegen wie Arndt und Martius²⁹⁾ mit den getrennten (instabilen) Anionen von Keto- und Enol-Form entsprechend obiger Formel vor ihrem Übergang in das stabile mesomere „Syn-Ion“, so ist die so definierte Dissoziations-Konstante im selben Grade ein Maß für die Acidität wie bei jeder sauren Verbindung.

40. Burckhardt Helferich und William Ward Pigman: Die fermentative Spaltung von Lactose, Lactulose und Neolactose (Über Emulsin, XXXVI. Mitteil. *)).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig u. d. National Bureau of Standards, Washington.]

(Eingegangen am 24. Dezember 1938.)

Die Wirksamkeit von Süßmandel-Emulsin (und anderen Glykosidasen) auf Glykoside wird nicht nur durch Konstitution und Konfiguration des Zuckeranteils im Glykosid entscheidend bestimmt, sondern auch durch den Bau des glykosidisch gebundenen Teils, des „Aglykons“, in ihrer Stärke beeinflußt¹⁾.

Es schien uns interessant, zu untersuchen, ob und inwieweit dies auch für Disaccharide gilt, d. h. für Glykoside, deren glykosidisch gebundener Anteil selbst ein (zweiter) Zucker ist. Für eine solche Untersuchung stehen nur wenige Oligosaccharide zur Verfügung. Für die vorliegende Arbeit wurden Lactose, Lactulose und Neolactose angewandt. Lactose, als β -D-Galaktosid, ist durch Süßmandelemulsin spaltbar²⁾. Die Überführung der Lactose in Lactulose³⁾ und Neolactose⁴⁾ ändert an der β -D-Galaktose nach den bisherigen Annahmen nichts (siehe auch unten). Dagegen wird der glykosidisch gebundene Teil

³¹⁾ F. Arndt u. C. Martius, a. a. O. 252/253; „Tautomerie und Mesomerie“, S. 42 u. 125.

^{*)} XXXV. Mitteil. s. A. 534, 276 [1938].

¹⁾ z. B. A. 518, 211 [1935].

²⁾ E. Fischer, B. 28, 1155 [1895].

³⁾ E. M. Montgomery u. C. S. Hudson, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 2101 [1930].

⁴⁾ N. K. Richtmyer u. C. S. Hudson, Journ. Amer. chem. Soc. 57, 1716 [1935].