

59. Fritz Arndt und Bernd Eistert: Über Protonbeweglichkeit und ihre Beeinflussung durch Substituenten, insbesondere durch Carbonyl- und Sulfonylgruppen.

[Aus Ludwigshafen a. Rh. eingegangen am 23. November 1940.]

Die Tatsache, daß an Kohlenstoff gebundene H-Atome „beweglich“ sind, wenn am gleichen C-Atom gewisse „lockernde“ Substituenten stehen, ist eine der wichtigsten und interessantesten Erscheinungen der organischen Chemie. Wir haben zu diesem Fragegebiet im letzten Jahrzehnt einige Beiträge geliefert und versucht, vom Wesen der Erscheinung und von der Wirkungsweise jener Substituenten mit den heutigen theoretischen Mitteln ein widerspruchsfreies Bild zu gewinnen. Einige neuerdings erschienene Arbeiten, die sich mit ähnlichen Fragen beschäftigen, geben uns Anlaß, erneut und umfassender auf diese Probleme einzugehen und unseren Standpunkt zu präzisieren.

Die „Beweglichkeit“ von Wasserstoffatomen, von der hier die Rede ist, besteht darin, daß sie mehr oder weniger leicht als H^+ -Ionen („Protonen“) aus dem Molekельverband abdissoziierbar sind. Verbindungen, die derart gelockerte Protonen besitzen, sind also im Sinne Brönsteds¹⁾ mehr oder weniger sauer („acid“), und jene Substituenten wirken „acidifizierend“²⁾.

Eine von der Acidität verschiedene Art von Wasserstoff-Lockerung liegt in den „dehydrierbaren“ H-Atomen vor, z. B. im H-Atom der Aldehydgruppe oder im CH der Ameisensäure. In diesen Fällen kann das Proton seinen Platz nur zusammen mit einem oder beiden seiner Bindungselektronen verlassen; beim Weggang des Wasserstoffs erfolgt also hier an der betreffenden Stelle eine Oxydation (= Elektronenverlust). Diese Erscheinung³⁾ wird im folgenden nicht behandelt.

A. Symptome der Protonbeweglichkeit.

Die Protonbeweglichkeit beruht auf der Polarität und namentlich auf der Polarisierbarkeit der Bindung, die das Proton mit dem übrigen Molekelleit zusammenhält. Sie äußert sich in verschiedenen chemischen Symptomen, von denen folgende die wichtigsten sind⁴⁾:

1. Die Fähigkeit zur reversiblen Abgabe des Protons an eine Base;
2. Die irreversible Protonabgabe an metallorganische Verbindungen u. dergl., z. B. die Zerewitinoff-Reaktion;
3. Reaktion mit Diazomethan;
4. Substituierbarkeit durch andere Atome oder Gruppen, z. B. auch durch „schweren Wasserstoff“ (Deuterium);
5. Fähigkeit zur Kondensation, z. B. mit Carbonyl- oder Nitroso-Verbindungen.

Zunächst ist zu untersuchen, in welcher Beziehung diese verschiedenen Symptome zur „reinen“ Protonbeweglichkeit an sich stehen. Sie sind nämlich keineswegs alle in gleicher Weise mit ihr verknüpft. Ein exaktes Maß der

¹⁾ Vergl. B. 61, 2049 [1928]; dort Literatur.

²⁾ Es ist sinnwidrig, diese Substituenten selbst „acid“ oder „sauer“ zu nennen, wie dies bisweilen geschieht.

³⁾ F. Arndt u. B. Eistert, B. 68, 195 [1935].

⁴⁾ Abgesehen sei hier namentlich von der Erscheinung der Assoziation, die, ob sie nun im Einzelfalle über H-Brücken verläuft oder nicht, ebenfalls eine gewisse Protonbeweglichkeit voraussetzt.

„reinen“ Protonbeweglichkeit, das für alle Fälle Geltung hätte, liefert keines der Symptome; im allgemeinen sind nur relative Vergleiche möglich.

1. Einwirkung von Basen. Fügt man zu einer sauren Verbindung eine Base, d. h. einen reversiblen Protonenempfänger, so stellt sich ein Gleichgewicht ein, dessen Lage durch das Verhältnis der Geschwindigkeiten des Protonüberganges zwischen beiden Verbindungen bestimmt wird.

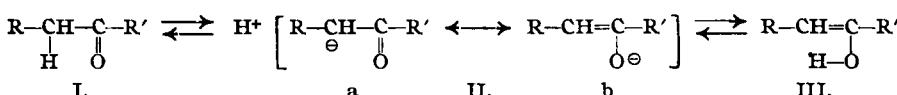
Eine solche Base, die das Proton der sauren Verbindung reversibel aufnehmen kann, ist auch die Wasser-Moleköl. Bei hinreichend großer Protonbeweglichkeit bildet sich bis zur Erreichung des für den jeweiligen Fall charakteristischen Gleichgewichtes das Kation OH_3^+ , das man meistens einfach „H-Ion“ nennt, und das Anion der sauren Verbindung:



Die Konstante dieses Prototropie-Gleichgewichtes, die man die Säure-Dissoziationskonstante nennt, wird meistens als Maß für die Protonbeweglichkeit der betr. sauren Verbindung angesehen; man mißt sie oft am besten, indem man die mit ihr unmittelbar verknüpfte Hydrolysen-Konstante des betr. Alkalizalzes bestimmt.

Die Säure-Disssoziationskonstante ist indessen, worauf der eine von uns wiederholt hingewiesen hat, keine reine Funktion der Protonbeweglichkeit; denn in die Dissoziationskonstanten gehen auch die Solvations-Energieen der undissozierten Säure und des Anions ein. Eine Parallelität zwischen Säure-Disssoziationskonstante und Protonbeweglichkeit ist daher nur bei konstitutionell ähnlichen Verbindungen zu erwarten. Dies geht u. a. aus Arbeiten von N. Bjerrum⁵⁾ hervor, in denen der Einfluß des Lösungsmittels auf Säure-Disssoziationskonstanten untersucht wurde.

Die Diskrepanz zwischen Protonbeweglichkeit und Säure-Dissoziationskonstante wird erheblicher, wenn im Anion der sauren Verbindung elektromere Verschiebungen eintreten, d. h. wenn das Anion unter Beteiligung des vom Proton hinterlassenen Elektronenpaares in eine mesomere Energiemulde abgleitet. Dies ist z. B. bei tautomerie-fähigen CH-Verbindungen der Fall:



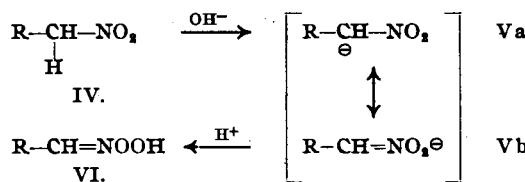
Bei der Abdissoziation des Protons aus I hinterbleibt im ersten Augenblick ein „Grenz-Anion“ IIa, dessen Protonaffinität naturgemäß größer ist als die des energiearmen, mesomeren Anions IIa \leftrightarrow b; die aus dem Ionen-Gleichgewicht abgeleitete „empirische Dissoziationskonstante“ einer sauren Verbindung mit mesomeriefähigem Anion ist also größer, bzw. die Hydrolysenkonstante des Alkalosalzes ist kleiner, als der „reinen“ Protonbeweglichkeit von I entspricht. In manchen Fällen, namentlich beim Nitromethan und seinen Derivaten, ist die Diskrepanz besonders augenfällig. A. Hantzsch⁶⁾ hat diese Verhältnisse in genialer Intuition vorausgeahnt und durch die Begriffe „Pseudosäure“ und „echte Säure“ zu fassen versucht. Zu einer wirk-

⁵⁾ S. z. B. *Ztschr. physik. Chem.* **127**, 360, 379 [1927]; *B.* **62**, 1091 [1929]; vergl. auch F. Arndt u. C. Martius, *A.* **499**, 252 Fußn. 2 [1932].

⁶⁾ B. 32 575 [1899].

lichen Klarheit konnte es indessen zu seiner Zeit nicht kommen, weil damals das theoretische Rüstzeug noch fehlte, das wir heute besitzen. Wir wissen heute, daß die als „echte Säure“ bezeichnete Form zwar in manchen Fällen, z. B. bei manchen Enolen und *aci*-Nitroverbindungen, als besondere Substanz existieren kann, in vielen anderen Fällen dagegen nicht; und daß die Frage ihres Vorkommens das eigentliche Problem nicht unmittelbar berührt. Jedenfalls ist bei solchen sauren Verbindungen, die mesomeriefähige Anionen bilden, die „empirische Dissoziationskonstante“, die der Messung unmittelbar zugänglich ist, stets größer als die „theoretische Dissoziationskonstante“ der Pseudosäure. Letztere, die mit der Protonbeweglichkeit direkt verknüpft ist, läßt sich in diesen Fällen also nicht durch das Gleichgewicht, sondern nur durch die Geschwindigkeit der Protonabgabe messen. Hierauf haben u. a. besonders W. Hückel⁷⁾ und Ch. Gustafson⁸⁾ hingewiesen.

Die Messung der Geschwindigkeit der Protonabgabe an eine Base ist natürlich erheblich schwieriger als die des Ionen-Gleichgewichtes. Man mißt sie am besten nach Brönsted⁹⁾, indem man die Kinetik solcher Reaktionen studiert, die einer allgemeinen Säure- und Basen-Katalyse unterworfen sind. Hierzu gehört u. a. die Mutarotation der Glucose. — Aber bereits der Augenschein lehrt, daß sich z. B. Nitromethan in Alkali mit erheblich geringerer Geschwindigkeit löst als auf Grund der Hydrolysenbeständigkeit der fertigen Alkalisch-Lösung zu erwarten wäre. Die Lösungsgeschwindigkeit ist durch die Protonbeweglichkeit der Pseudosäure, hier der CH-Form IV, gegeben, und nicht etwa, wie Hantzsch meinte, durch die Geschwindigkeit einer Tautomerisierung der Form IV in die freie *aci*-Form VI¹⁰⁾. Es gibt bei den Nitroparaffinen keinen experimentellen Anhaltspunkt für die Annahme einer freiwilligen Tautomerisierung, im Gegenteil: die beim Ansäuern der alkalischen Lösung in mehr oder weniger großem Anteil erhaltene *aci*-Form lagert sich im Laufe der Zeit vollständig in die Pseudoform um. Überdies erscheint es abwegig, anzunehmen, daß ein Proton sich zunächst vom Kohlenstoff an den Sauerstoff der Nitrogruppe begeben soll, bevor es sich mit den OH⁻-Ionen des Alkalis vereinigt.



Die „Pseudosäuren“ sind also keine „falschen“ Säuren, sondern Säuren mit einer Protonbeweglichkeit, die mit der Hydrolysenkonstante ihrer Alkalischalze nicht in direktem Zusammenhang steht¹¹⁾.

Auch bei denjenigen schwach sauren Verbindungen, die, im Gegensatz zum Nitromethan, in einem wirklichen Tautomerie-Gleichgewicht stehen

⁷⁾ „Theoret. Grundlagen d. Organ. Chemie“ 2. Aufl., Leipzig 1935, Bd. II, S. 245 usw.

⁸⁾ Finska Kemistsamfund. Medd. 1, 2 [1938]; vergl. B. 72, 211 [1939].

⁹⁾ J. N. Brönsted u. E. A. Guggenheim, Journ. Amer. chem. Soc. 49, 2554 [1927].

¹⁰⁾ F. Arndt u. J. D. Rose, Journ. chem. Soc. London 1935, 3; K. J. Pedersen, Kong. dansk. Vidensk. Selsk. mat.-fysiske Medd. 12, Nr. 1 [1932]; Trans Faraday Soc. 34, 237 [1938].

¹¹⁾ K. J. Pedersen, Journ. phys. Chem. 38, 599 [1934].

können (z. B. Keto- und Enol-Formen), wird es in Abwesenheit von Basen im allgemeinen nicht zur Ausbildung des mesomeren „Synions“ $\text{IIa} \longleftrightarrow \text{b}$ kommen. Die kinetische Lebensdauer des (bei Abwesenheit eines Protonenempfängers eben nur hypothetischen) Anions bis zur Wiedereinfangung eines Protons wäre hier so gering, daß für den Übergang des Grenz-Anions IIa in das mesomere Anion $\text{II a} \longleftrightarrow \text{b}$ keine Zeit bliebe. Beim Übergang eines Grenz-Anions in ein mesomeres Anion muß ja eine Änderung der räumlichen Lage der Atome und ihrer gegenseitigen Abstände erfolgen, und diese braucht eine gewisse, wenn auch kurze Zeit¹²⁾. Da dies für beide tautomeren Formen, also für I sowohl als auch für III gilt, so kann man für theoretische Zwecke mit den beiden getrennten Grenz-Anionen und mit den „theoretischen Dissoziationskonstanten“ der beiden Tautomeren rechnen, also deren „reine“ Protonbeweglichkeiten abschätzen¹³⁾. Die tautomere Umlagerung selbst bedarf bekanntlich einer Katalyse durch Säuren oder Basen. Die Basenkatalyse ist dann so zu verstehen, daß zunächst das Anion überhaupt für eine gewisse Zeit existenzfähig wird; von den jeweils insgesamt vorhandenen Grenz-Anionen IIa oder IIb findet ein statistischer Bruchteil, dessen Größe vom elektromeren Effekt des Anions abhängt, auf diese Weise die zur Umlagerung erforderliche Zeit. Den elektromeren Effekt kann man deshalb rein formal durch ein Gleichgewicht der Grenzformen IIa und b definieren, während der prototrope Arbeitsaufwand durch die „theoretischen Dissoziationskonstanten“ der beiden Tautomeren I und III gegeben ist¹³⁾. Über die Säurekatalyse s. unten (S. 436).

Auf alle diese Fragen kommen wir später zurück. Abgesehen von extremen Fällen wie den Nitroparaffinen kann man jedenfalls sagen, daß das Verhalten einer Verbindung gegen Wasser und andere Basen wenigstens einen Anhalt für die Größenordnung der „reinen“ Protonbeweglichkeit gibt: Eine Verbindung, die sich in Wasser wenig, in verd. Alkalien dagegen leicht löst, hat als ausgesprochen sauer zu gelten; eine Verbindung dagegen, die ihr Proton nur in wasserfreiem Medium, etwa bei der Einwirkung von Trityl-Natrium, abgibt, ist nur schwach sauer.

2. Irreversible Protonabgabe an metallorganische Verbindungen u. dergl. Hierzu gehört vor allem die Zerewitinoff-Reaktion: $\text{X}-\text{H} + \text{CH}_3\text{MgY} \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{MgXY}$. Sie spricht bereits auf sehr geringe Protonbeweglichkeiten an. Bisher hat man sie wohl ausschließlich zur Bestimmung der Zahl der beweglichen Protonen in der betr. Molekel benutzt, doch könnte eine Messung der Geschwindigkeit der Methan-Entwicklung grundsätzlich sehr wohl auch zur Bestimmung des Grades der Protonbeweglichkeit dienen. Über den Sitz des beweglichen Protons kann die Zerewitinoff-Reaktion naturgemäß keine Auskunft geben; sie kann z. B. nicht zum Nachweis einer Enolisierung dienen¹⁴⁾.

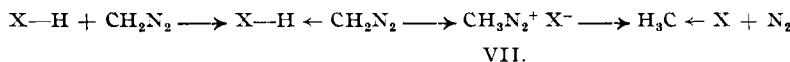
Irreversibel ist auch die Einwirkung von Alkalimetall oder -amid sowie von Alkalimetall-Derivaten der niederen gesättigten Kohlenwasserstoffe, z. B. Lithium-butyl, auf Verbindungen mit beweglichem Proton. Grundsätzlich ließen sich auch diese Reaktionen zur Messung des Grades der Protonbeweglichkeit heranziehen, indem man ihre Geschwindigkeit bestimmt.

¹²⁾ F. Arndt, B. Eistert u. K. A. Jensen, B. **72**, 211/212 [1939].

¹³⁾ F. Arndt u. C. Martius, A. **499**, 252/253 [1932].

¹⁴⁾ F. Arndt u. C. Martius, C. **1939** II, 2519.

3. Die Diazomethan-Reaktion: Sie verläuft in vielen Fällen wahrscheinlich über einen H-Brücken-Chemismus¹⁵⁾:

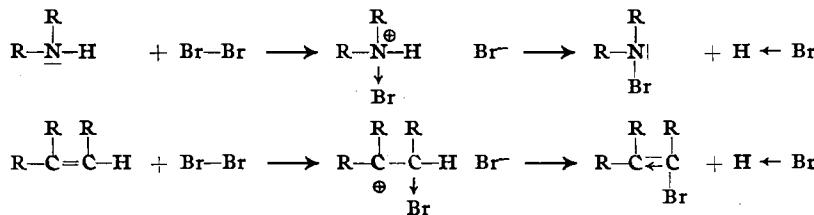


Der Bildung der H-Brücke zwischen dem beweglichen Proton und dem C-Atom des Diazomethans (wie üblich, durch kurze Pfeilstücke symbolisiert) folgt die Dissoziation des Reaktionsknäuels zum Methyl-diazonium-salz VII, das alsbald molekularen Stickstoff abspaltet; in die dabei am Kohlenstoffatom der CH_3 -Gruppe verbliebene Oktettlücke tritt das Anion X^- . Die Diazomethanreaktion läuft in diesem Falle also auf einen Ersatz des beweglichen H-Atoms durch die CH_3 -Gruppe hinaus. Da sie irreversibel ist, ist nicht ihr Gleichgewicht, sondern ihre Geschwindigkeit (in Form der Geschwindigkeit der N_2 -Entwicklung) meßbar. Auf diesem Prinzip beruht die bekannte Methode der Aciditätsmessung durch Diazoessigester. In denjenigen Fällen, in denen die Diazomethanreaktion tatsächlich nach obigem Schema verläuft, steht ihre Geschwindigkeit also in recht enger Beziehung zur Protonbeweglichkeit.

Die Diazomethanreaktion muß allerdings, worauf wir schon mehrfach hinwiesen¹⁶⁾, mit Vorsicht und Kritik ausgewertet werden, denn es gibt außer dem obigen „direkten“ Chemismus noch andere Reaktionswege, die schließlich ebenfalls zu einem Ersatz von H durch CH_3 führen, z. B. die „indirekte Methylierung“ gewisser Ketone. Wenn jedoch mit Diazomethan eine Methylierung an einem gesättigten C-Atom oder an einem N-Atom erfolgt, so zeigt dies an, daß an dieser Stelle vorher ein bewegliches Proton stand.

4. Die Substituierbarkeit: Die Substitution beweglicher H-Atome, z. B. durch Brom, verläuft in Lösung nach dem „kationischen Substitutions-Typus“¹⁷⁾, d. h. der neueintretende Substituent tritt als Kation an die Stelle des Protons. Hierbei sind zwei Fälle zu unterscheiden:

Einmal solche Substitutionen, bei denen das zu substituierende Proton an einem Atom steht, welches entweder ein einsames Elektronenpaar besitzt (z. B. Amin-Stickstoff) oder durch elektromere Verschiebungen in den Besitz eines solchen kommen kann (olefinischer oder aromatischer Kohlenstoff):



Jeder Strich, auch jeder Quer- und Pfeilstrich, bedeutet ein Elektronenpaar.

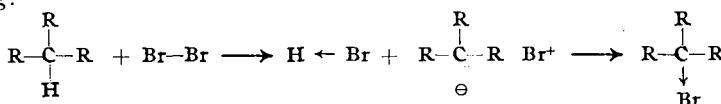
¹⁵⁾ Vergl. B. Eistert: „Synthesen mit Diazomethan“ (Im Rahmen der Abhandlungsreihe: „Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie“), Angew. Chem. 54 99 [1941].

¹⁶⁾ Monatsh. Chem. 59, 202 [1932]; A. 499, 250 [1932]; B. Eistert: „Tautomerie und Mesomerie“, Stuttgart 1938, S. 47, und namentlich F. Arndt, Fen Fak. Mecmuasi Istanbul 4, 1 [1936] (in deutscher Sprache).

¹⁷⁾ Andere mögliche Substitutions-Chemismen, der „atomare“ und der „anionische“, spielen hier keine Rolle.

Hier kann die Substitution damit beginnen, daß sich der (kationische) Addend an das einsame Elektronenpaar der zu substituierenden Verbindung begibt; dann erst erfolgt die Abgabe des beweglichen Protons. Hierher gehört vor allem die gewöhnliche aromatische Substitution¹⁸⁾. Man sieht, daß hier die Substitution und ihre Geschwindigkeit in keinem direkten Zusammenhang mit der Protonbeweglichkeit steht.

Soll andererseits ein an einem gesättigten C-Atom stehendes, bewegliches Proton substituiert werden, so ist seine vorherige Abspaltung Voraussetzung:



Die Abspaltung des Protons und der Eintritt des neuen Substituenten erfolgen aus einem Reaktionsknäuel heraus, so daß keine freien Carbenat-Ionen auftreten. Protonbeweglichkeit und Substituierbarkeit gehen auch in diesem Falle keineswegs parallel, denn die gleichen konstitutionellen Faktoren, die das Proton beweglich machen, lockern ja im allgemeinen auch, und zwar oft in viel höherem Grade, den neu zu bindenden Addenden. Die Substituierbarkeit als Funktion der Protonbeweglichkeit kann also ein Maximum durchlaufen und mit steigender Protonbeweglichkeit wieder absinken, unter Umständen bis auf null¹⁹⁾.

Der kationische Substitutions-Chemismus setzt, worauf noch hingewiesen sei, im allgemeinen die Mitwirkung von Katalysatoren voraus, und zwar von „Basen“ im weitesten Sinne oder von Komplexbildnern.

Ein besonderer Fall von kationischer Substitution ist der sogen. Wasserstoff-Austausch, d. h. der Ersatz vom Proton durch Deuteron²⁰⁾. Da beide isotop sind, gehen ihre Bindefestigkeiten weitgehend parallel, wenn sie auch nicht gleich sind. Arbeitet man überdies in einem Medium, welches während der ganzen Versuchsdauer praktisch nur Deuterium und keinen leichten Wasserstoff enthält, so ist die Geschwindigkeit des Austausches ein direktes Maß für die Protonbeweglichkeit.

5. Die Kondensierbarkeit: Kondensationsreaktionen beginnen stets mit Substitutionsvorgängen²¹⁾; sie sind also den gleichen Gesichtspunkten zu unterwerfen wie jene. Der Substitution folgt hier eine Abspaltung von Wasser, Alkohol oder dergl., und dieser letzte Teilvergäng spielt für den Gesamtverlauf meistens die entscheidende Rolle: Entsteht hierbei ein konjugiertes, also mesomeriefähiges, energiearmes System, wie z. B. bei der Claisen-Kondensation, so wird das Gesamtgleichgewicht zugunsten der Kondensation verschoben, weil der letzte Teilvergäng praktisch irreversibel ist. Für das Eintreten von Kondensationsreaktionen ist demnach eine gewisse Protonbeweglichkeit zwar die notwendige Voraussetzung, aber nicht der entscheidende Faktor.

¹⁸⁾ Vergl. „Tautomerie und Mesomerie“, S. 88 usw.

¹⁹⁾ F. Arndt, H. Scholz u. E. Frobel, A. **521**, 100/102 [1935]; D. T. Gibson, Journ. chem. Soc. London **1937**, 1511.

²⁰⁾ Lit.-Zusammenstellung bei K. F. Bonhoeffer, Journ. chem. Physics **7**, 664 [1939]; Trans. Faraday Soc. **34**, 1 [1938]; vergl. auch F. Adickes, Angew. Chem. **51**, 90 [1938].

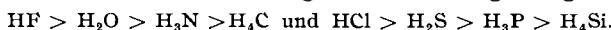
²¹⁾ F. Arndt u. B. Eistert, B. **69**, 2381 [1936]; F. Arndt u. I. I. Loewe, B. **71**, 1631 [1938]; „Tautomerie und Mesomerie“, S. 130 usw.

B. Protonbeweglichkeit und Konstitution.

Um Modellvorstellungen darüber zu gewinnen, wie die Protonbeweglichkeit vom Bau der Moleköl abhängt, befragen wir die chemische Erfahrung, wie sie sich nach den obigen Symptomen 1, 2 und 3 ergibt, wobei wir von den einfachsten zu verwickelteren Systemen fortschreiten.

I. Einfache Hydride. Der Feldeffekt.

Die einfachsten Systeme, an denen man die Abhängigkeit der Protonbeweglichkeit vom chemischen Aufbau studieren kann, sind die flüchtigen Hydride der Elemente. Die Erfahrung zeigt, daß hier die Protonbeweglichkeit mit steigender (negativer) Wertigkeit des Zentralatoms, also mit der Entfernung dieses Atoms vom nächsthöheren Edelgas im Periodischen System, in großen Schritten abnimmt, so daß sich folgende Reihenfolgen ergeben:



In den Vertikalreihen des Periodischen Systems dagegen, also bei gleicher (negativer) Wertigkeit des Zentralatoms, nimmt die Protonbeweglichkeit mit steigender Atomgröße, d. h. von oben nach unten, zu:



Für die Proton-Haftfestigkeiten gelten naturgemäß die umgekehrten Reihenfolgen.

Für diese Gesetzmäßigkeiten wurde bereits von Kossel²²⁾ eine modellmäßige Erklärung gegeben. Die Kosselsche Theorie betrachtet alle diese Verbindungen in erster Näherung so, als ob sie rein „polar“, d. h. aus Atom-Ionen aufgebaut wären, und ihr Zusammenhalt nur auf elektrostatischer Anziehung beruhte. Die Anziehung, die das negativ geladene Zentralatom auf die es umgebenden H^+ -Ionen ausübt, muß nach dem Coulombschen Gesetz mit steigender Ladungszahl (= Wertigkeit) des Zentralatoms rasch zunehmen, mit wachsendem wirksamen Atomradius, entsprechend dem „Abstand“ des Coulombschen Gesetzes, abnehmen. Daraus ergeben sich ohne weiteres die Reihenfolgen für die Proton-Haftfestigkeiten bzw. deren obige Umkehrungen, die Protonbeweglichkeiten.

In Wirklichkeit sind die gasförmigen Hydride keine Ionenverbindungen, sondern ihr Zusammenhalt erfolgt durch echte Atombindungen, d. h. durch gemeinsame Elektronenpaare. Die Kosselsche Theorie bedeutet also hier nur eine sehr grobe Näherung. Trotzdem lehrt die Erfahrung, daß für die Protonbeweglichkeit tatsächlich in erster Linie dieser rein elektrostatische Feldeffekt, der von der Wertigkeit und dem Atomradius der beteiligten Atome abhängt, maßgebend ist. Eine Erklärung für den Feldeffekt, die auf dasselbe hinausläuft wie die Kosselsche, aber eine bessere modellmäßige Annäherung an die wirklichen Verhältnisse bedeutet, wurde von E. Wiberg²³⁾ gegeben. Danach hängt die Protonbeweglichkeit von der abstoßenden Wirkung der positiven „Rumpfladung“ des Atom-Rumpfes ab, welcher unter dem mit den Protonen anteiligen Außen-Oktett des Zentralatoms liegt. Diese Rumpfladungszahl beträgt beim Kohlenstoff 4 (Kernladung = 6, hiervon ist 2 abzuziehen, entsprechend den beiden Elektronen der K-Schale), beim Stickstoff 5, beim Sauerstoff 6, beim Fluor 7; in dieser Reihenfolge nimmt also

²²⁾ Ann. Physik [4] **49**, 229 [1916]; Ztschr. Elektrochem. **26**, 314 [1920].

²³⁾ Ztschr. physik. Chem. [A] **143**, 97 [1929].

die abstoßende Wirkung des Rumpfes des Zentralatoms auf jedes, mit seinem Außen-Oktett anteilige Proton zu. Die Zunahme der Protonbeweglichkeit mit steigendem Atomradius ergibt sich nach Wiberg daraus, daß auch der Durchmesser des Atom-Rumpfes im Verhältnis zum Durchmesser des Gesamt-Atoms (d. h. des Außen-Oktetts) in der gleichen Reihenfolge zunimmt.

Wegen des Feldeffektes ist z. B. in einem tautomeren Stoffgemisch die Protonbeweglichkeit des Enol-Hydroxyls sehr viel größer als die Beweglichkeit des Protons der entsprechenden Ketoform. Damit ist aber keineswegs gesagt, daß jede beliebige Enolform stets saurer sein muß als jede beliebige CH-Form.

Der Feldeffekt liegt außerhalb des Bereiches der eigentlichen Quantenphysik, ebenso wie die reinen Coulomb-Kräfte der Ionengitter nur „klassisch“ zu behandeln sind. Für die Unterschiede der Protonbeweglichkeiten an Atomen verschiedener Elemente spielt er die erste und wichtigste Rolle. Es ist mit Nachdruck darauf hinzuweisen, daß die Erfahrung an den einfachen Hydriden keinerlei Zusammenhang zwischen der Protonbeweglichkeit und der Elektronenaffinität des protontragenden Elementes erkennen läßt. Man nimmt zwar allgemein an, daß ein Atom durch ein Elektronenpaar um so lockerer gebunden werde, je fester dies Elektronenpaar einem anderen Atom zugehört; hierauf läuft u. a. die unten zu behandelnde Theorie des „A-Effektes“ (= electron restraining effect) hinaus. Käme es indes bei der Protonbeweglichkeit nur auf diesen Effekt an, so müßte sie mit steigender Elektronen-Affinität des protontragenden Atoms, also z. B. in der Reihenfolge HJ, HBr, HCl, HF zu nehmen, während die wirkliche Reihenfolge doch gerade umgekehrt ist. Ebenso ist z. B. SeH_2 viel saurer als NH_3 , obschon die Elektronen-Affinität des Stickstoffs doch zweifellos erheblich größer ist als die des Selens. Der zweifellos vorhandene Einfluß der Elektronen-Bindefestigkeit auf die Protonbeweglichkeit wird also durch den Feldeffekt, und zwar schon durch den auf dem Atomradius beruhenden Faktor, vollkommen überdeckt. Den Einfluß der Elektronen-Bindefestigkeit auf die Protonbeweglichkeit kann man also nur dann erkennen, wenn man die Protonbeweglichkeiten an Atomen des gleichen Elementes, die unter dem Einfluß verschiedener Substituenten stehen, miteinander vergleicht.

II. Acidifizierung durch Substituenten.

1. Erfahrungstatsachen.

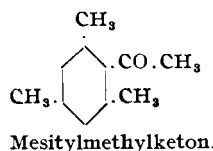
Die Dissoziationskonstante des einfachen Hydrids Wasser $\text{H}-\text{OH}$ ist von der Größenordnung 10^{-14} . Führt man an Stelle des einen H-Atoms einen acidifizierenden Substituenten ein, so wird die Beweglichkeit des noch verbleibenden Protons außerordentlich erhöht: Die Dissoziationskonstante der Carbonsäuren $\text{RCO}-\text{OH}$ ist von der Größenordnung 10^{-5} , die der Sulfonsäuren RSO_2-OH etwa 10^{-1} . Hieraus ergibt sich in erster Annäherung ein Maß für die acidifizierende Wirkung von RCO und RSO_2 ; die des letzteren ist jedenfalls viel stärker. Noch stärker wirkt die Nitrogruppe NO_2 , wie sich aus der Stärke der Salpetersäure $\text{O}_2\text{N}-\text{OH}$ ergibt.

Die gleiche Reihenfolge der acidifizierenden Wirkung der genannten Substituenten ergibt sich auch, wenn sie an protontragendem Stickstoff haften. Während die Säure-Dissoziationskonstante des Ammoniaks NH_3 etwa

10^{-23} beträgt²⁴⁾), also um viele Zehnerpotenzen kleiner ist als die des Wassers OH_2 , sind die Carbonamide $\text{RCO}-\text{NH}_2$ neutrale bzw. amphotere Stoffe, deren Protonbeweglichkeit etwa gleich der von OH_2 ist; Sulfonamide RSO_2-NH_2 dagegen sind ausgeprochen saure Verbindungen, die sich in verdünnten Alkalilaugen lösen und mit Diazomethan unter Ersatz mindestens eines H-Atoms durch Methyl reagieren, wobei das Methyl an den Stickstoff tritt. Eine noch stärkere Säure ist das Nitramid $\text{O}_2\text{N}-\text{NH}_2$.

Auch wenn man zwei der genannten Substituenten an ein protontragendes N-Atom bindet, findet man die gleiche Reihenfolge der acidifizierenden Wirkung. Das Dimesylimid $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{NH}$ ist „eine sehr starke Säure“²⁵⁾, die sich bereits in verd. Sodalösung löst und sogar mit Diazoessigester glatt unter Substitution am Stickstoff reagiert; das Diacetamid $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{NH}$ dagegen ist nur schwach sauer, denn sein Na-Derivat erleidet sehr rasch Hydrolyse²⁶⁾.

Die Säure-Dissociationskonstante des Methans CH_4 läßt sich zu etwa 10^{-34} abschätzen²⁴⁾. Durch Einführung nur eines der genannten Substituenten läßt sich die Protonbeweglichkeit noch nicht so weit steigern, daß Alkali-Löslichkeit oder Reaktion mit Diazomethan auftritt; nur die Wirkung der NO_2 -Gruppe ist so stark, daß bereits eine allein einen Methanrest bis zur Alkali-Löslichkeit acidifiziert. Dagegen sind einige Versuche bekannt²⁷⁾, die einen Vergleich der Zeriwitnoff-Reaktion (Symptom 2), d. h. der Einwirkung von Grignard-Reagens auf Methylketone $\text{RCO}-\text{CH}_3$ und -sulfone RSO_2-CH_3 gestatten. Im allgemeinen addiert sich allerdings das Grignard-Reagens an die CO-Doppelbindung von Ketonen, wobei letzten Endes tertiäre Alkohole entstehen, ohne daß gemäß der auf S. 426 angeführten Reaktionsgleichung Methan entwickelt wird.



Im Falle des Mesitylmethylketons aber wird die Addition des Methylmagnesiumjodids an die Ketogruppe sterisch gehindert, und hier beobachtet man allmäßliche Methanentwicklung, ein Zeichen dafür, daß die Protonen der CH_3 -Gruppe durch die benachbarte CO-Gruppe acidifiziert werden. Methylsulfone RSO_2-CH_3 reagieren allgemein unabhängig von dem sterischen Bau der Gruppe R mit Grignard-Reagens unter Methanentwicklung. Wenn auch exakte Geschwindigkeitsmessungen bisher fehlen, so muß man doch aus den vorhandenen Daten²⁷⁾ auf eine stärkere acidifizierende Wirkung der Sulfonylgruppe schließen.

Für die Wirkung zweier Carbonyl- bzw. Sulfonylgruppen auf einen Methanrest seien folgende Beispiele herangezogen²⁸⁾:

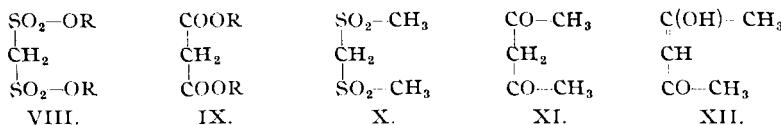
²⁴⁾ G. Schwarzenbach, Ztschr. physik. Chem. [A] **176**, 151 [1936].

²⁵⁾ B. Helferich u. H. Grünert, B. **73**, 1131 [1940].

²⁶⁾ J. N. Rakshit, Journ. chem. Soc. London **109**, 181 [1916]; S. V. Shah u. D. G. Pishavikar, C. **1935** I, 3128.

²⁷⁾ E. P. Kohler u. Mitarb., Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 4016 [1932]; **55**, 2823 [1933]; **57**, 1313 [1935].

²⁸⁾ F. Arndt u. C. Martius, A. **490**, 238/239 bzw. 244 [1932].



Die Methionsäure-ester VIII sind ausgesprochene Säuren: Sie lösen sich leicht unter Salzbildung in verd. Alkalilauge und werden daraus beim Ansäuern unverändert wiedergewonnen; mit Diazomethan reagieren sie unter Ersatz eines oder gar beider H-Atome der Methylengruppe durch Methyl. Malonsäure-ester IX dagegen lösen sich nicht in wäßriger Alkalilauge und reagieren nicht mit Diazomethan. Die Sulfonester-Gruppe SO_2-OR wirkt also wesentlich stärker acidifizierend als die Carbonester-Gruppe COOR. — Die acidifizierende Wirkung der Methylsulfonyl-Gruppe SO_2-CH_3 ist schwächer als die der Sulfonester-Gruppe SO_2-OR , denn das Di-[methylsulfonyl]-methan X löst sich zwar noch glatt in wäßriger Alkalilauge, reagiert aber nicht mehr mit Diazomethan. Daß auch hier, wo am Ende des Substituenten kein OR, sondern nur R steht, der sulfonylgruppenhaltige Substituent SO_2R stärker acidifizierend wirkt als der carbonylhältige $\text{CO}-\text{R}$, läßt sich nicht durch einen analogen Vergleich zwischen X und Acetyl-aceton XI dartun; denn letzteres erleidet bekanntlich freiwillige und weitgehende Umlagerung in das Enol XII, dessen Hydroxyl-Proton wegen der großen Rumpfladung des Sauerstoffs natürlich unvergleichlich saurer ist. Demzufolge methyliert Diazomethan ausschließlich an diesem Enol-Hydroxyl. Es sei betont, daß die Enolisierung von XI zu XII nicht auf acidifizierenden Einflüssen beruht, sondern auf dem „elektromeren Effekt“ der Molekel, der sich aus den elektromeren Effekten der beiden Carbonyl-Gruppen und der Bildung eines konjuguierten Systems in XII ergibt. Beim Acetylaceton ist eine getrennte Untersuchung der Ketoform XI, wie sie zum Vergleich mit X erforderlich wäre, nicht möglich. Keto-Formen als solche lassen sich indes bei den von Claisen hergestellten Triacyl-methanen $\text{HC}(\text{CO}-\text{R})_3$ untersuchen: Es zeigt sich, daß sich die reine Keto-Form einer solchen Verbindung in Alkalilaugen nur sehr langsam löst; selbst drei Keto-Carbonylgruppen acidifizieren also ein CH nicht so stark wie zwei Methylsulfonylgruppen. Methan-tricarbonsäure-ester $\text{HC}(\text{COOR})_3$ dagegen lösen sich auch als reine Ketoform schnell sogar in verd. Sodalösung.

Alles dies sind unbestreitbare experimentelle Tatsachen. Aus ihnen ergibt sich folgende Reihenfolge für die Stärke der acidifizierenden Wirkung der hier behandelten Substituenten:



Jede Theorie der acidifizierenden Wirkung muß von diesen Tatsachen und dieser Reihenfolge Rechenschaft geben.

2. Theorie der acidifizierenden Wirkung.

Unser an vielen Stellen vertretener Standpunkt sei hier systematischer dargelegt.

a) Die induktiven, d. h. durch Schlüsselatome bewirkten Effekte.

Alle oben behandelten Substituenten tragen an demjenigen Atom, welches dem protontragenden Atom unmittelbar benachbart ist, ein oder mehrere

Sauerstoff-Atome, welche wegen der großen Elektronen-Affinität des Sauerstoffs die mit dem Substituenten-Zentralatom (N, S bzw. C) anteiligen Elektronenpaare „überwiegend beanspruchen“. Man sagt, sie wirken als „Schlüssel-Atome“. Das Oktett des Substituenten-Zentralatoms wird dadurch mehr oder weniger „desintegriert“, d. h. dieses Atom erscheint mehr oder weniger hoch positiv ($\delta+$) aufgeladen. Dies hat zweierlei Folgen: Erstens einen rein elektrostatischen Feldeffekt, zweitens einen elektronischen „induktiven Effekt“.

α) Der Feldeffekt („F-Effekt“): Wir knüpfen an die modellmäßige Erklärung an, die Kossel für die Protonbeweglichkeit in anorganischen Hydroxylverbindungen gegeben hat²²⁾. Faßt man mit Kossel die Beziehungen zwischen dem Zentralatom und den an ihm haftenden Schlüsselatomen in erster Näherung als rein elektrostatische (Ionen)-Beziehung auf, so erscheint das Zentralatom mit einer, seiner positiven Wertigkeit entsprechenden Zahl von positiven Ladungen aufgeladen; das dadurch in ihm erzeugte elektrische Feld wirkt abstoßend auf das am Nachbaratom haftende Proton. So erklärt sich nach Kossel z. B. die Acidität der Schwefelsäure $\text{O}_2\text{S}(\text{OH})_2$ so, daß der Schwefel in erster Näherung als Träger einer 6-fachen positiven Ladung aufgefaßt werden kann; dieses starke positive Feld stößt das am benachbarten Sauerstoff haftende Proton ab. Dies Modell macht es verständlich, daß eine Hydroxylverbindung um so saurer ist, je höher die positive Wertigkeit des Zentralatoms ist.

Entsprechend fassen wir den durch Schlüsselatome bewirkten Feldeffekt eines Substituenten auf ein an Stickstoff oder Kohlenstoff gebundenes Proton auf²³⁾. Natürlich ist, wie bei den flüchtigen Hydriden, auch hier das rein elektrostatische Kosselsche Modell dahin zu modifizieren, daß in Wirklichkeit zwischen Zentralatom und Schlüsselatomen echte Atombindungen, also gemeinsame Elektronenpaare vorliegen, die von den Schlüsselatomen aber „überwiegend beansprucht“ sind: Die „überwiegende Beanspruchung“ tritt an Stelle des „vollständigen Elektronenübergangs“ bei Kossel. Der F-Effekt eines Substituenten ist also um so stärker, je mehr Elektronen des Substituenten-Zentralatoms durch Schlüsselatome beansprucht sind und je stärker diese Beanspruchung ist.

Im Sinne des Wibergschen Modells ist die „Rumpfladung“ des Substituenten-Zentralatoms maßgebend: je stärker die über dem Atomrumpf liegende Außen-Elektronenschale des Substituenten-Zentralatoms durch Schlüsselatome „desintegriert“ ist, um so weniger ist die positive Rumpfladung abgeschirmt; ihre abstoßende Wirkung auf ein Proton addiert sich also zu der von dem Rumpf des protontragenden Atoms unmittelbar ausgeübten abstoßenden Kraft.

β) Der alternierende induktive Effekt („A-Effekt“): Hier handelt es sich um den schon oben angedeuteten Gesichtspunkt, daß ein Proton an einem Elektronenpaar um so lockerer haftet, je fester dieses Elektronenpaar an das andere (d. h. an das protontragende) Atom gebunden ist. Wir haben früher³⁰⁾ ausführlich erörtert, in welcher Weise sich hierbei Schlüsselatome auswirken, so daß hier eine knappe Zusammenfassung genügt.

²²⁾ F. Arndt, Ztschr. Elektrochem. **26**, 305 [1920].

³⁰⁾ F. Arndt u. B. Eistert, B. **68**, 193 [1935].

Nach einer auf W. O. Kermack und R. Robinson³¹⁾ zurückgehenden Modellvorstellung hat die Beanspruchung eines Teils der Elektronen eines Oktetts durch Schlüsselatome zur Folge, daß dies ganze Oktett „des-integriert“, d. h. gelockert wird, so daß auch ein zu diesem Oktett gehörendes, nicht mit einem Schlüsselatom anteiliges Elektronenpaar weniger fest mit dem Zentralatom verbunden ist. Dadurch hat das Oktett des Nachbaratoms Gelegenheit, alle seine Elektronen fester zu binden, d. h. sich zu „stabilisieren“ („electron restraining effect“ des Substituenten); dieses Nachbaratom erscheint also negativiert ($\delta-$). Dementsprechend wird das nächste Atom der Kette wieder positiviert, d. h. sein Oktett erscheint gelockert ($\delta+$), usw. Dieser Effekt alterniert also in der Kette von Atom zu Atom; im übrigen nimmt diese vom Schlüsselatomen ausgeübte Wirkung mit der Entfernung rasch ab, da ja in jedem Atom bzw. Oktett der auf ein Elektronenpaar ausgeübte Effekt sich jeweils auf das ganze Oktett verteilt, also gleichsam auf den vierten Teil verdünnt wird. Über doppelte Bindungen hinweg ist die Verdünnung entsprechend geringer; daher zeigen Doppelbindungen eine bessere „Leitfähigkeit“ für den A-Effekt als einfache. Dies ist nicht zu verwechseln mit der unten zu behandelnden Fähigkeit von Doppelbindungen, elektromere Verschiebungen zu vermitteln.

Auch der A-Effekt ist natürlich ebenso wie der F-Effekt um so stärker, je mehr Elektronen des Substituenten-Zentralatoms durch Schlüsselatome beansprucht sind.

Wie wirken sich nun die beiden durch Schlüsselatome bedingten „induktiven“ Effekte auf die Protonbeweglichkeit aus?

1. Fall: Das Proton haftet direkt an dem durch Schlüsselatome besetzten Atom. Beispiele: Ameisensäureester $\text{H}-\text{COOR}$ und Aldehyde $\text{RCO}-\text{H}$. Hier kommt der F-Effekt nicht zur Geltung, denn die Rumpfladung wird ja hier durch das zum Proton führende Elektronenpaar abgeschirmt. Letzteres wird dem Proton sozusagen in die Arme getrieben: Dies ist gleichbedeutend mit dem A-Effekt. Die Schlüsselatome machen das Proton hier also nicht sauer, sondern dehydrierbar. Demzufolge ist das H-Atom der Aldehydgruppe nicht durch Deuterium austauschbar³²⁾, und die Reaktion zwischen Aldehyden und Diazomethan ist keine direkte „Methylierung“, sondern eine Reaktion der Carbonylgruppe, die in durchaus entsprechender Weise auch bei Ketonen erfolgt^{15) 33)}.

2. Fall: Das durch Schlüsselatome besetzte Atom ist dem protontragenden Atom direkt benachbart. Hierher gehören alle unter II, 1 besprochenen Beispiele. Hier wirken F- und A-Effekt des Substituenten gleichsinnig: Der F-Effekt stößt das Proton des Nachbaratoms ab, und der A-Effekt stabilisiert das Oktett des protontragenden Atoms und lockert damit die Bindung des Protons.

3. Fall: Zwischen dem durch Schlüsselatome besetzten Atom und dem protontragenden Atom ist noch ein Atom eingeschaltet. Beispiel: Trichloressigsäure, $\text{Cl}_3\text{C}-\text{COO}-\text{H}$. Der von den drei Chloratomen ausgehende A-Effekt würde an sich eine Verminderung der Beweglichkeit des

³¹⁾ Journ. chem. Soc. London **121**, 431 [1922].

³²⁾ K. F. Bonhoeffer u. K. Wirtz, Ztschr. physik. Chem. [B] **32**, 108 [1936]; M. Harada u. T. Titani, C. **1937** I, 562.

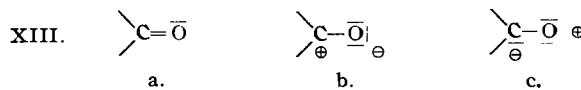
³³⁾ F. Arndt u. B. Eistert, B. **68**, 197 [1935].

Säure-Protons bewirken; er ist aber, da er über zwei Atome hinweg wirkt, bereits so schwach, daß der Feldeffekt des durch die drei Cl-Atome stark positivierten Kohlenstoffatoms der CCl_3 -Gruppe ihn übertrifft. Die Trichlor-essigsäure ist daher saurer als die unsubstituierte Essigsäure. Der durch den Raum wirkende F-Effekt klingt zwar auch mit der Entfernung ab, aber nicht so rasch wie der über das Elektronensystem wirkende A-Effekt, und im Gegensatz zu diesem natürlich ohne Alternieren. Entsprechend erklärt sich, daß die Oxalsäure bezüglich ihrer ersten Dissoziationsstufe viel stärker sauer ist als einfache Monocarbonsäuren. Wie stark die rein induktive Substituentenwirkung sein kann, zeigt die Tatsache, daß das Heptachlorpropan und sogar das Pentachloräthan mit Grignard-Reagens Methan entwickeln, also „aktiven“ Wasserstoff enthalten^{34).}

γ) Der „Grenzformel-Feldeffekt“ mehrfach gebundener Schlüsselatome: Die Erfahrung lehrt, daß ein doppelt gebundenes Schlüsselatom ein Oktett stärker desintegriert als zwei einfach gebundene oder ein semipolar gebundenes Schlüsselatom, obschon doch in allen drei Fällen zwei Elektronen des Gegenatoms beansprucht werden. So ist z. B. die acidifizierende Wirkung einer Carbonylgruppe $C=O$ stärker als die einer Acetalgruppe $C(OR)_2$, oder einer Sulfoxydgruppe $S\text{--}O$.

Diese Tatsache lässt sich auf die Möglichkeit einer einseitigen Mesomerie zurückführen, die sich aus der mehrfachen Bindung einerseits und der größeren Elektronen-Affinität des Schlüsselatoms andererseits ergibt.

So ist z. B. jede Carbonylgruppe für sich allein, unabhängig von ihren Nachbargruppen, zwischen den Grenzformeln XIIIa und b mesomer:



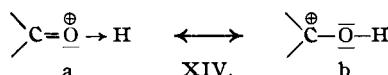
Eine formal mögliche Grenzformel XIIIc, bei welcher am Sauerstoff eine Oktettlücke und am Kohlenstoff ein einsames Elektronenpaar auftrate, kommt wegen der überragenden Elektronen-Affinität des Sauerstoffs nicht in Frage³⁵). Für den tatsächlichen Zustand einer Carbonyl- oder einer sonstigen Gruppe mit mehrfach gebundenen Schlüsselatomen spielt also die „aufgerichtete“ Grenzformel, hier XIIIb, eine Rolle. In dieser ist das Zentralatom, hier das C-Atom, zweier Elektronen seines Oktetts gänzlich beraubt; seine Rumpfladung ist daher noch weniger abgeschirmt als es nach der „üblichen“ Formel XIIIa der Fall wäre, und sie stößt daher ein am Nachbaratom haf tendes Proton stärker ab als es nach Formel XIIIa zu erwarten wäre. Dieser „Grenzformel-Feldeffekt“ verstärkt somit die induktiven Effekte mehr-

³⁴⁾ M. Rebek u. G. Mandrino, C. 1938 II, 1204.

³⁶⁾ „Tautomerie und Mesomerie“, S. 111/112. Aus dem gleichen Grunde sind ganz allgemein in solchen Verbindungen, in denen Sauerstoff an Kohlenstoff gebunden kommt, Grenzformeln abzulehnen, in welchen der Sauerstoff kein vollständiges Oktett besitzt. Sie könnten allenfalls, aber auch nur in untergeordnetem Maße, zur Beschreibung höherer Anregungszustände der Verbindung mit herangezogen werden. Gegen diesen Grundsatz wird manchmal, z. B. bei der mesomeren Beschreibung der Chinone, verstoßen, was wohl auf E. Hückel (Ztschr. Elektrochem. 43, 768 [1937]) zurückgeht. E. Hückel hat dort indes nichts über das Ausmaß der Beteiligung solcher Grenzformeln gesagt; quantenmechanisch „bewiesen“ ist ihre Beteiligung, wie uns Hr. E. Hückel bestätigte, durchaus nicht.

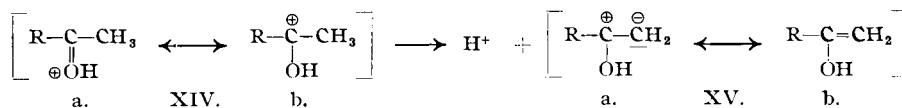
fach gebundener Schlüsselatome. Wenn bei ihm auch elektromere Effekte, d. h. Mesomerie, mitspielen, so läuft er doch auf einen durch ein Schlüsselatom bewirkten induktiven F-Effekt hinaus, der ohne das Vorhandensein eines Schlüsselatoms nicht denkbar ist. Er ist daher nicht zu verwechseln mit der weiter unten zu besprechenden „elektromer acidifizierenden Wirkung“, bei welcher das protontragende Atom selbst an Mesomerien beteiligt ist.

Der Grenzformel-Feldeffekt wird durch fremde Säuren außerordentlich verstärkt. Dabei addiert sich nämlich das Proton der zugesetzten Säure an ein einsames Elektronenpaar des Schlüsselatoms, und dadurch wird die Mesomerie zugunsten der „aufgerichteten“ Grenzformel verschoben:



In einem solchen, durch Proton-Addition entstandenen Kation XIV nähert sich die Ladungsverteilung also einem Zustand, in welchem die positive Ionenladung am Kohlenstoff lokalisiert erscheint. Es leuchtet ein, daß hierdurch die abstoßende Wirkung der betr. Gruppe, hier CO, auf ein am Nachbaratom haftendes Proton sehr verstärkt wird.

Wir haben wiederholt die Ansicht vertreten³⁶⁾, daß hierauf die bekannte Kinetik der Bromierung des Acetons usw. in saurer Lösung nach Lapworth³⁷⁾ zurückzuführen ist. Die Bromierungsgeschwindigkeit ist bekanntlich unabhängig von der Bromkonzentration, steigt aber mit der H-Ionenkonzentration. Auch der Wasserstoff-Austausch des Acetons erfährt eine entsprechende Säure-Katalyse³⁸⁾. Wir erklären die Abhängigkeit von der Säurekonzentration damit, daß mit zunehmender Säurekonzentration das „Vor-Gleichgewicht“ zwischen dem freien Keton und dem obigen Kation XIV zugunsten des letzteren verschoben wird; die gemessene Geschwindigkeit der Bromierung (oder des Wasserstoff-Austausches) ist die Geschwindigkeit der Protonabgabe aus der CH₃-Gruppe des Kations XIV:



Die Heranbindung von Br⁺ (oder D⁺) an das bei der Protonabgabe zunächst entstandene Gebilde XVa erfolgt dann unmeßbar rasch.

Man hat die Geschwindigkeit XIV → XV vielfach als „Enolisierungsgeschwindigkeit“ bezeichnet. Dies ist aber, auch als vereinfachende Abkürzung, nicht zulässig, denn die Formel XVa bedeutet nicht die Enolform: Die Elektronenverteilung im Enol, die man zwar als Mesomerie XVa ↔ b beschreiben kann, liegt praktisch vollständig auf Seiten der Formel XVb. Da mit dem Übergang des Zwitter-Ions XVa in das Enol

³⁶⁾ F. Arndt u. C. Martius, A. **499**, 259, 280 [1932]; „Fen Fak. Mecmuasi Istanbul **4**, 1 [1939]; „Tautomerie und Mesomerie“, S. 52/53.

³⁷⁾ A. Lapworth, Journ. chem. Soc. London **85**, 30 [1904]; **93**, 2189 [1908]; vergl. hierzu auch W. Hückel: „Theoret. Grundlagen d. organ. Chemie“, 2. Aufl., Leipzig 1934, Bd. I, S. 182; K. J. Pedersen, Journ. physic. Chim. **38**, 581 [1934].

³⁸⁾ O. Reitz, Ztschr. physik. Chem. [A] **179**, 119 [1937]; K. F. Bonhoeffer u. O. Reitz, ebenda 135.

eine Änderung der Abstände und der räumlichen Lagen der Atome verknüpft ist, erfordert er eine gewisse Zeit¹²⁾; andererseits muß eine Enolform, um Br^+ oder D^+ binden zu können, zunächst erst in Richtung auf den durch XVa wiedergegebenen Zustand polarisiert werden. Die statistische Wahrscheinlichkeit dafür, daß das Gebilde XVa vor seiner Vereinigung mit Br^+ oder D^+ eine solche Um- und Rückbildung erleidet, hängt vom jeweiligen „elektromeren Effekt“ ab, d. h. von dem Energiegewinn des Übergangs von XVa in das Enol. Ist dieser hinreichend groß, dann sammelt sich in der Lösung ein Gleichgewichtsvorrat an Enol an, das dann vorzugsweise bromiert wird. — Bei einfachen Ketonen wie Aceton oder Cyclohexanon¹⁴⁾ kann jedoch nach unserer Überzeugung von einem Gleichgewichtsanteil an Enolform nicht einmal in Spuren die Rede sein. Diese Ansicht gründet sich u. a. auf folgende Tatsachen: Während eine vorhandene Enolisierungstendenz einer Carbonylverbindung durch Einführung von SO_2 -Gruppen sehr verstärkt wird (vergl. z. B. Tosylmalonester mit Malonester, Formylmethionid mit Acetaldehyd³⁶⁾), zeigt Aceton sogar nach Einführung von zwei Sulfonylgruppen immer noch keine nachweisbare Enolisierung (z. B. Di-tosyl-aceton). Es erscheint uns daher unzulässig, die Geschwindigkeit der Bromierung von Aceton usw. als Geschwindigkeit einer säure-katalysierten Enolisierung zu bezeichnen. Vielmehr tritt in den angesäuerten Lösungen des Acetons usw., also auch im Zuge der „sauren“ Bromierung, lediglich und jeweils für einen äußerst kurzen Augenblick das Zwitter-Ion XVa auf, welches entweder alsbald wieder ein Proton oder Br^+ einfängt, ohne daß es sich zwischendurch zum Enol um- und aus diesem wieder zurückbildet. Hiermit steht im Einklang, daß die Bromierung solcher Ketone, die wirklich enolisieren können, z. B. des Acetessigesters, durch Säuren nur unwesentlich katalysiert wird; hier nimmt im wesentlichen nur die im Gleichgewicht tatsächlich vorhandene Enolform Brom auf³⁹⁾, natürlich nach einem von dem oben geschilderten ganz verschiedenen Chemismus. Aus der Tatsache, daß bei der Bromierung opt.-aktiver Ketone die opt. Aktivität z. Tl. erhalten bleibt, hat bereits H. Leuchs^{39a)} den Schluß gezogen, daß in den von ihm untersuchten Fällen neben der Bromierung der Enolform auch eine direkte Substitution der Ketoform erfolgt. Daß der Chemismus der Bromierung wirklicher Enole ein anderer ist als der der Bromierung nicht-enolisierbarer Ketone, folgt auch daraus, daß Enole in alkoholischer Lösung rascher mit Brom reagieren als z. B. in Chloroform⁴⁰⁾, während das nicht-enolisierende Cyclohexanon in Gegenwart äußerst geringer Spuren von Säure in Chloroform-Lösung sehr rasch, in Alkohol dagegen nicht bromiert wird¹⁴⁾: Der Alkohol hat eine größere Protonen-Affinität als die Carbonylgruppe des Cyclohexanons und fängt daher die wenigen Säure-Protonen weg, so daß es nicht zur Bildung des Kations XIV kommt und der oben geschilderte Chemismus nicht ablaufen kann⁴¹⁾.

³⁹⁾ K. J. Pedersen, Journ. physik. Chem. **37**, 751 [1933].

^{39a)} B. **46**, 2435 [1913]; **47**, 2528 [1914]; **48**, 1015 [1915]. Wir sind Hrn. Prof. Leuchs für diesen wertvollen Hinweis zu großem Dank verpflichtet.

⁴⁰⁾ F. Arndt, H. Scholz u. E. Frobel, A. **521**, 101 [1935].

⁴¹⁾ Wir bestreiten nicht, wie G. Schwarzenbach (Helv. chim. Acta **23**, 1150, Fußn. 3 [1940]) meint, die Ergebnisse, sondern die Deutung der sorgfältigen kinetischen Untersuchungen!

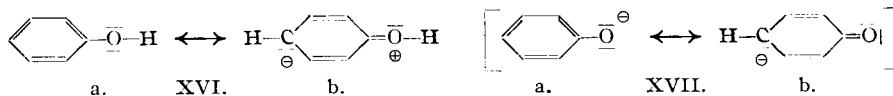
Schon hier sei darauf hingewiesen, daß die Bromierung⁴²⁾ und auch der Wasserstoff-Austausch⁴³⁾ von Sulfonylverbindungen $R-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{R}'$ keiner Säurekatalyse unterliegen. Wir führen dies darauf zurück, daß die O-Atome der Sulfonylgruppe nicht doppelt, sondern einfach (semipolar) gebunden sind, und daß daher eine Protonaddition an ihnen keine elektromeren Verschiebungen und damit auch keinen „Grenzformel-Feldeffekt“ hervorruft: Hier fehlen eben die Mesomeriemöglichkeiten, die bei der Carbonylgruppe vorhanden sind und bei ihr eine Steigerung der induktiven Wirkung zur Folge haben.

Die acidifizierende Wirkung der sauerstoffhaltigen Substituenten muß, soweit sie auf induktiver Schlüsselatom-Wirkung, d. h. auf Feld- und A-Effekten beruht, um so stärker sein, je mehr Elektronen des Substituenten-Zentralatoms durch Sauerstoffatome „überwiegend beansprucht“ sind. Bei der Gruppe $R-\text{CO}$ sind dies zwei Elektronen, bei $\text{RO}-\text{CO}$ drei, bei $R-\text{SO}_2$ vier, bei $\text{RO}-\text{SO}_2$ fünf. Diese Reihenfolge stimmt also mit der oben (S. 432) empirisch abgeleiteten überein. Die acidifizierende Wirkung der Gruppe $R-\text{CO}$ ist wegen des Grenzformel-Feldeffektes verhältnismäßig stark; aus dem gleichen Grunde ist die der Nitrogruppe sogar stärker als die der Gruppe $\text{RO}-\text{SO}_2$, obschon in der Nitrogruppe nur vier Elektronen des N-Atoms durch O-Atome „überwiegend beansprucht“ sind.

Man kommt jedenfalls zu der Überzeugung, daß für die acidifizierende Wirkung derartiger sauerstoffhaltiger Substituenten in erster Linie die induktiven Effekte der Schlüsselatome verantwortlich sind.

b) Die elektromer-acidifizierende Wirkung.

Daß für die acidifizierende Wirkung von Substituenten jedoch nicht immer ausschließlich induktive Effekte maßgebend sind, erhellt daraus, daß Substituenten wie die Phenylgruppe, die keine Schlüsselatome und keine induktiv polar wirkenden Gruppen enthalten, ebenfalls acidifizierend wirken, wenn auch schwächer als die oben behandelten Gruppen. Phenol ist erheblich saurer als Wasser und Alkohole, und zwar gilt dies auch für die reine Protonbeweglichkeit (Diazomethan-Reaktion!). Diese Wirkung kann nur elektromerer Natur sein, d. h. sie ist zurückzuführen auf die Beteiligung der einsamen Elektronenpaare des Phenol-Sauerstoffatoms an der Mesomerie des ganzen aromatischen Systems⁴⁴⁾. Man kann für das freie Phenol eine ganze Reihe von Grenzformeln der Mesomerie schreiben, z. B. XVIa und b:



Ein Proton, welches an einem mesomeriebeteiligten Atom haftet, ist stets lockerer gebunden als es ohne solche Mesomerie der Fall wäre. Im Anion des Phenols tritt die Mesomerie stärker hervor (XVIIa \longleftrightarrow b), und dies hat

⁴²⁾ F. Arndt u. C. Martius, A. 499, 263 [1932]; L. Ramberg u. E. Samen, C. 1935 I, 3262; 1936 I, 4888.

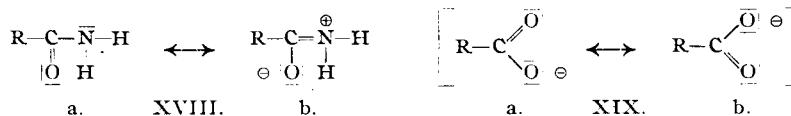
⁴³⁾ J. Hochberg u. K. F. Bonhoeffer, Ztschr. physik. Chem. [A] 184, 426, Fußn. 2 [1939].

⁴⁴⁾ „Tautomerie und Mesomerie“, S. 98/99.

zur Folge, daß die Neigung zur Wiedereinfangung eines Protons geringer wird. Hierbei handelt es sich, wie man sieht, bereits um das Dissoziationsgleichgewicht zwischen Phenol und seinen Ionen, also um grundsätzlich die gleiche Frage, wie sie oben unter I, 1 behandelt wurde und nicht um die reine Protonbeweglichkeit des Phenols.

Substitution durch Phenylreste setzt ebenso beim Ammoniak die Basizität, d. h. die Aufnahmefähigkeit für Protonen, herab. Anilin ist schwächer basisch als Ammoniak, weil das einsame Stickstoff-Elektronenpaar sich an der Mesomerie des aromatischen Systems beteiligt⁴⁵⁾. Im Triphenylamin ist die vereinigte Wirkung dreier Phenylgruppen so stark, daß das einsame Elektronenpaar, welches das N-Atom in den üblichen Grenzformeln dieser Verbindung besitzt, kaum mehr zur Aufnahme eines Protons zur Verfügung steht: Es tritt nur noch mit stärksten Säuren wie HClO_4 Salzbildung ein, weil alle drei Phenylgruppen dieses Stickstoff-Elektronenpaar mesomer beanspruchen. Bei dieser Verminderung bzw. Verhinderung der Proton-Aufnahmefähigkeit handelt es sich wie bei der Hydrolyse des Phenolat-Anions um ein System, das ein Proton aufnehmen soll, also nicht um Protonbeweglichkeit, sondern um Proton-Affinität.

Elektromer-acidifizierende Wirkung können nun auch die Carbonyl- sowie die Nitrogruppe auf solche NH- oder OH-Gruppen ausüben, mit denen sie direkt verbunden sind. Die aufrichtbaren Doppelbindungen dieser acidifizierenden Substituenten können die einsamen Elektronenpaare des Stickstoff- bzw. Sauerstoff-Atoms in ihre Mesomerie einbeziehen. Daß z. B. das Acetamid praktisch nicht mehr basisch ist, liegt außer an den oben unter II, 2 behandelten induktiven Effekten teilweise auch an der Mesomerie XVIII a \leftrightarrow b:



Dies ist also ein Fall, in welchem die Proton-Aufnahmefähigkeit durch elektromere Effekte herabgesetzt wird, entsprechend den Verhältnissen bei den phenylsubstituierten Aminen. Umgekehrt entspricht die Verstärkung der reinen Protonbeweglichkeit in der Carboxylgruppe der Carbonsäuren den Verhältnissen beim Phenol. Die Dissoziationskonstante der Carbonsäuren erfährt ferner noch dadurch eine Erhöhung, daß im Carboxyl-Anion vollständige Mesomerie zwischen den beiden Sauerstoffatomen besteht (XIXa \leftrightarrow b).

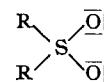
Bei der acidifizierenden Wirkung der sulfonylgruppenhaltigen Substituenten sind nun nach unserer, an vielen Stellen begründeten Ansicht keine elektromeren Effekte beteiligt, vielmehr wirken bei ihnen ausschließlich die oben besprochenen induktiven Effekte. Die wichtigsten Gründe für diese Ansicht sind kurz folgende, die sämtlich auf das Fehlen jedweder „Aufrichtbarkeit“ der S—O-Bindung der Sulfonylgruppe hinauslaufen: Die SO_2 -Gruppe enolisiert weder selbst, noch wirkt sie als Konjugationspartner für die Enolisierung einer β -ständigen Carbonylgruppe²⁸⁾; nur durch SO_2 -Gruppen

⁴⁶⁾ C. K. Ingold, Nature (London) 133, 947 [1934].

„gelockerte“ Methylgruppen lassen sich nicht mit Carbonyl- oder Nitrosoverbindungen kondensieren⁴⁶); die Sulfonylgruppe gibt im Gegensatz zur Carbonyl- und sogar zur Estergruppe keine Einlagerungsreaktion mit Grignard-Reagens⁴⁷); Sulfochloride reagieren nicht mit Diazomethan⁴⁸), im Gegensatz zu Carbonsäurechloriden, die unter primärer Einlagerung Diazoketone bilden. Wir wiesen immer wieder darauf hin, daß diese und andere⁴⁹) Erfahrungstatsachen mit dem Oktett-Postulat im Einklang stehen, wonach die Sulfonylgruppe keine doppelten, sondern nur einfache (hier „semipolare“) Bindungen entsprechend Formel XXI enthält, und daß die formal mögliche Mesomerie XX \longleftrightarrow XXI nicht statthat. Dies theoretische Postulat war indes, wie betont sei, nicht der Ausgangspunkt unserer zunächst rein experimentellen Fragestellungen.



XX. Duodezett-Formel.



XXI. Oktett-Formel.

Obgleich also bei den sulfonylhaltigen Substituenten offenbar nur die induktiven Effekte wirksam sind, ist ihre Wirkung weit stärker als die der entsprechenden carbonylhaltigen Substituenten. Wir führen dies, wie gesagt, darauf zurück, daß bei allen obigen sauerstoffhaltigen Substituenten die induktiven Effekte die Hauptrolle für die acidifizierende Wirkung spielen; da die sulfonylhaltigen Gruppen, wie oben abgeleitet, die stärkste induktive Wirkung haben, ist auch ihre acidifizierende Wirkung am stärksten. Der Umstand, daß sich bei den carbonylhaltigen Gruppen der induktiven Wirkung noch eine schwächere elektromere Wirkung überlagert, ändert nichts an der Reihenfolge der acidifizierenden Gesamtwirkung der Substituenten.

Daß die elektromere Wirkung auch dort, wo sie möglich ist, auf jeden Fall nur eine untergeordnete Rolle spielt, erkennt man auch an einem Vergleich zwischen der Wirkung von Ketocarbonyl einerseits, der Carboxyl- und Carbonsäure-Ester-Gruppe andererseits: Obwohl die Keto-Carbonylgruppe einen wesentlich größeren elektromeren Effekt besitzt als die Estergruppe, was sich in der Enolisierungstendenz und bei allen Carbonyl-Reaktionen zeigt, wirken die Gruppen COOH und COOR (wegen der größeren induktiven Wirkung) stärker acidifizierend als die Gruppe R—CO, ja sogar als die Gruppe H—CO: Die erste Dissoziationskonstante der Kohlensäure ist größer als

⁴⁶⁾ R. Connor, C. L. Fleming u. T. Clayton, Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 1386 [1936]; F. Arndt u. L. Loewe, B. **71**, 1635/1636 [1938].

⁴⁷⁾ Dagegen wird durch das „saure“ Proton Methan entwickelt; vergl. die Ausführungen von F. Arndt u. Mitarbb., A. **521**, 111 Fußnote [1935] sowie C. **1939** II, 2519, zu Versuchen von E. P. Kohler u. H. Potter, Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 1319 [1935].

⁴⁸⁾ F. Arndt u. H. Scholz, B. **66**, 1012 [1933].

⁴⁹⁾ S. u. a. C. K. Ingold u. J. A. Jessop, Journ. chem. Soc. London **1930**, 708; E. Rothstein, ebenda **1934**, 684; H. Krzikalla u. B. Eistert, Journ. prakt. Chem. [N. F.] **143**, 54 [1935]; F. Arndt u. B. Eistert, B. **69**, 2385 [1936]; F. Arndt, Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 759 [1937]; A. Lüttringhaus jr. u. Mitarbb., A. **542**, 241 [1939]; W. M. Ziegler u. R. Connor, Journ. Amer. chem. Soc. **62**, 2596 [1940]; B. Eistert, Ztschr. Elektrochem. **47**, 35 [1941].

die der Ameisensäure⁵⁰⁾, und das CH der Methan-tricarbonsäure-ester ist saurer als das der Keto-Form der Tri-acyl-methane (siehe oben S. 432).

Bisher haben wir die Frage, wie weit neben der induktiv-acidifizierenden Wirkung eine elektromer-acidifizierende Wirkung einhergeht, nur für solche Fälle besprochen, in denen die betrachteten Substituenten an einer OH- oder NH-Gruppe standen. Wir kommen nun zu der wichtigsten Frage, wie die Substituenten auf ein an einem gesättigten Kohlenstoffatom stehendes Proton wirken. Für die induktiven Effekte macht es keinen Unterschied, ob der acidifizierende Substituent an einem Methanrest oder an einem OH bzw. NH₂ steht. Anders dagegen bei der elektromer-acidifizierenden Wirkung: denn an dem C-Atom des Methanrestes steht, solange kein Proton abdissoziiert ist, kein einsames Elektronenpaar für Mesomerien zur Verfügung, im Gegensatz zu OH oder NH₂⁵¹⁾. Wir stehen hier vor tiefergreifenden Problemen, die an die Grundlagen der heutigen chemischen Theorie röhren; auf diese muß daher zunächst eingegangen werden.

III. Mesomerie und Resonanz.

Die Bezeichnungen „Mesomerie“ und „quantenmechanische Resonanz“ wurden meistens, und bisher auch von uns⁵²⁾, als gleichbedeutend behandelt. Dies liegt daran, daß die Mesomerielehre für alle diejenigen Systeme, auf die sie anwendbar ist, zu wesentlich den gleichen Aussagen führt wie die Resonanzlehre. Indessen ist der Resonanz-Begriff weiter als der Mesomerie-Begriff; die quantenmechanische Konzeption der „Resonanz“ bezieht sich nämlich schlechterdings auf alle Atombeziehungen. In neuerer Zeit ist diese Resonanzlehre nämlich von L. Pauling⁵³⁾ auch hinsichtlich ihrer chemischen Folgerungen in einer Weise weiterentwickelt worden, welche über die Mesomerielehre, wie sie chemisch von uns sowie von Ingold, Sidgwick u. a., quantentheoretisch von E. Hückel entwickelt wurde, hinausgeht.

Die Mesomerielehre unterscheidet zwischen σ - und π -Elektronen (auch „Elektronen erster und zweiter Art“ genannt). Elektronenpaare einfacher Bindungen, also solche gesättigter Systeme, werden als σ -Elektronen behandelt, ebenso solche einsame Elektronenpaare, die an keinen elektromeren Verschiebungen teilnehmen können, z. B. das des Stickstoffs im Ammoniak und in Aminen. Auf solche σ -Elektronen findet der Mesomerie-Begriff keine Anwendung, vielmehr geht die Mesomerielehre davon aus, daß ein σ -Elektronenpaar zwischen zwei Atomen dauernd auch im strengsten Sinne „anteilig“ bleibt, solange die betr. Atome überhaupt im chemischen Sinne aneinander gebunden bleiben. Polare Gegensätze zwischen zwei solchen Atomen werden als induktive Elektronenverschiebung, d. h. als Unsymmetrie der Zugehörig-

⁵⁰⁾ A. Thiel u. R. Strohecker, B. 47, 1061 [1914]; A. R. Olson u. P. V. Youle, Journ. Amer. chem. Soc. 62, 1027 [1940].

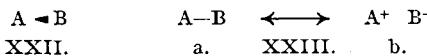
⁵¹⁾ Die Protonbeweglichkeit im Acetylen HC≡CH beruht überwiegend darauf, daß die in 3-facher Bindung stehenden C-Atome, an denen hier das Proton haftet, in hohem Grade mesomeriebeteiligt sind. Vergl. hierzu auch Eugen Müller: „Neuere Anschauungen d. Organ. Chemie“, Berlin 1940, S. 217.

⁵²⁾ F. Arndt u. B. Eistert, Ztschr. physik. Chem. [B] 31, 125 [1936].

⁵³⁾ L. Pauling „The Nature of the Chemical Bond“, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1939.

keit oder Verschiedenheit der Beanspruchung („inequality of sharing“) beschrieben. Andererseits unterscheidet die Mesomerielehre scharf zwischen Atombindung (= Elektronen-Anteiligkeit) und Ionenbeziehung (= elektrostatische Coulombkräfte ohne Elektronen-Anteiligkeit). Zwar bestehen von beiden Grenzen her Übergänge: eine starke Ungleichheit der Elektronen-Anteiligkeit nähert sich einem Zustand, wie er von der anderen Seite her durch eine wachsende gegenseitige Deformation von Ionen erreicht werden kann; gleichwohl wird eine Grenze angenommen, bei der die eine Art von Atombeziehung in die andere „umschnappt“. — Als π -Elektronen dagegen werden die nicht in einfachen Bindungen benötigten Elektronen der mehrfachen Bindungen behandelt, sowie solche einsame Elektronen, die durch elektromere Verschiebungen anteilig werden können (z. B. das einsame Elektronenpaar des Stickstoffatoms in der „üblichen“ Grenzformel XVIII a der Carbonamid-Gruppe). π -Elektronen können also ihre Anteiligkeit ändern, ohne daß das grundsätzliche „Aneinander-gebundensein“ der betr. Atome aufgehoben wird. Der Mesomerie-Begriff ist nur auf π -Elektronen anwendbar, d. h. er bezieht sich auf den „Zwischenzustand“ oder die „Energie-Mulde“ in ungesättigten Systemen.

Die Resonanzlehre der Paulingschen Schule kennt keinen Unterschied zwischen σ - und π -Elektronen und umfaßt daher auch einfache Bindungen und gesättigte Systeme. Was die Mesomerielehre „induktive Polarität der einfachen Bindung“ nennt und etwa durch das Symbol XXII wiedergibt, beschreibt die Resonanzlehre als Resonanz zwischen einer Grenzformel XXIII a mit völlig symmetrischer Verteilung der Elektronenwolke und einer anderen Grenzformel XXIII b, die die Beziehung zwischen den beiden Atomen als reine Ionenbeziehung darstellt:



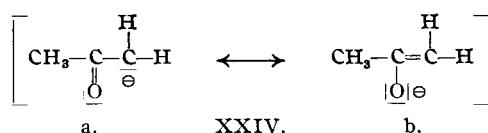
Bei anorganischen Nichtmetall-Verbindungen würde diese zweite Grenzformel XXIII b der Kosselschen Auffassung entsprechen. In manchen Fällen versucht Pauling sogar anzugeben, zu wieviel Prozent an dem Gesamtcharakter der betr. Atombeziehung die reine Ionenbeziehung (XXIII b) beteiligt sei, und zwar auch bei Körpern wie NaCl, welche die Mesomerielehre als reine Ionenverbindungen auffaßt.

Es könnte zunächst scheinen, daß diese Unterschiede zwischen den beiden heutigen Lehren nur an der Ausdrucksweise und an der Art der Verbildung liegen, und daß es auf dasselbe hinauslaufe, ob man nun sagt, das zwischen den Atomen A und B anteilige Elektronenpaar gehöre im Sinne der Formel XXII mehr dem Atom B an, oder ob man sagt, an dem Gesamtzustand der Verbindung A—B sei die Ionenbeziehung A^+B^- , nicht dagegen $\text{A}-\text{B}^+$ beteiligt. In Wirklichkeit gehen die Unterschiede jedoch über das bloß Formale hinaus.

Zunächst ist klar, daß sich die Resonanzlehre weiter von der klassischen Strukturlehre entfernt als die Mesomerielehre. In der klassischen Strukturlehre wurden zwar auch die Ladungen der Atome in Ionenverbindungen durch das gleiche „Valenzstrich“-Symbol versinnbildlicht, wie die Atombindung in den typischen, namentlich organischen, Nichtmetall-Verbindungen. Seit man erkannt hat, daß bei Ionenverbindungen zwischen den Gegen-Ionen keine wirkliche Verbundenheit besteht, sondern daß die Ionenkräfte allseitig wirken,

hat man die Gleichheit in der Symbolisierung aufgeben müssen und behält das Strichsymbol nurmehr für wirkliche Atombindungen vor, während man Ionenbeziehungen durch Ladungszeichen wiedergibt. Auch heute wird aber jeder Chemiker, namentlich der Organiker, daran festhalten, daß innerhalb einer typisch organischen Molekel oder innerhalb eines organischen Ions stets genau angegeben werden kann, welches Atom mit welchem anderen verbunden ist und mit welchem nicht; dieser Gesichtspunkt bleibt in der Mesomerielehre erhalten, dank des Begriffes der σ -Elektronen. Nach der Resonanzlehre dagegen soll auch am Aufbau des NaCl-Gitters zu einigen Prozenten Atombindungscharakter beteiligt sein, ohne daß man angeben kann, zwischen welchem Na und welchem Cl. Dadurch wird der Begriff der Atombindung seines einseitig gerichteten Charakters beraubt.

Abgesehen von diesen allgemeinen Punkten kommen beide Lehren aber auch in konkreten Fällen zu chemisch verschiedenen Voraussagen. Zu diesen Fällen gehört auch die Frage der elektromer-acidifizierenden Wirkung von Substituenten auf ein an einem gesättigten Methan-Kohlenstoffatom stehendes Proton. Dies sei am Beispiel des Acetons veranschaulicht:

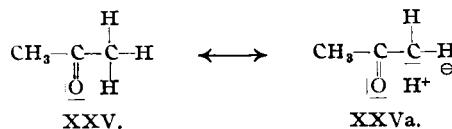


XXIV.

b.

Nach der Mesomerielehre ist zwar das Anion des Acetons mesomeriefähig im Sinne der Grenzformeln XXIVa \longleftrightarrow b; diese Mesomerie verringert die Neigung des Anions zur Wiedereinfangung eines Protons und stabilisiert daher dieses Anion, z. B. das Kalium-Salz des Acetons. Die elektromer-acidifizierende Wirkung der Carbonylgruppe kann sich aber nur auf das Gleichgewicht zwischen Aceton und seinem Anion auswirken. Im freien Aceton ist nur die Mesomerie innerhalb der Carbonylgruppe (XIIIa \longleftrightarrow b) möglich, das protontragende C-Atom der CH_3 -Gruppe dagegen ist, da es kein einsames Elektronenpaar besitzt, an keiner Mesomerie beteiligt. Für die reine Protonbeweglichkeit im freien Aceton, die in der Geschwindigkeit der Proton-Abgabe zum Ausdruck kommt, können also nur die induktiven Effekte der Carbonylgruppe verantwortlich sein.

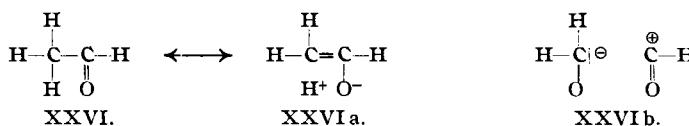
Nach der Resonanzlehre dagegen besteht auch im freien Aceton Resonanz zwischen der üblichen Formel XXV und der ionischen Formel XXVa:



wobei dann das Anion XXVa seinerseits wieder Resonanz im Sinne der Grenzformeln XXIVa und b zeigt. Diese Anion-Resonanz begünstigt die ionische Grenzformel XXVa des freien Acetons und erhöht dadurch dessen Protonbeweglichkeit. Die Resonanzlehre erklärt also auch die Erhöhung der reinen Protonbeweglichkeit an gesättigtem Kohlenstoff ausschließlich

durch elektromere Effekte der an ihm stehenden Substituenten und verzichtet auf den Begriff der induktiven Beeinflussung.

Mit physikalischen Mitteln ließ sich bisher zwischen den Aussagen der Paulingschen Resonanzlehre und der Mesomerielehre keine Entscheidung treffen. Durch Röntgenmessungen findet man, daß z. B. im Acetaldehyd der Abstand zwischen den beiden C-Atomen kleiner ist als im Äthan⁵⁴⁾. Dies erklärt man nach Pauling damit, daß diese C—C-Bindung im Sinne der Formeln XXVI \longleftrightarrow XXVIa „some double-bond character“ habe:



Die Verkürzung des C—C-Abstandes läßt sich aber genau so gut damit erklären, daß die C—C-Bindung hier „some ionic character“ habe, im Sinne einer Resonanz XXVI \longleftrightarrow XXVIb, denn auch die Resonanz mit ionischen Formeln äußert sich nach Pauling⁵⁵⁾ in einer Verkürzung der Atomabstände. Diese Resonanz XXVI \longleftrightarrow XXVIb wäre nur ein anderer Ausdruck für das, was wir „induktiv-polarisiert“ nennen.

Man muß sich also auch hier, wie stets bei der Zuhilfenahme physikalischer Methoden zur Klärung chemischer Fragen, zunächst darüber klar sein, was der Physiker mißt, und wo seine Hypothesen zur Deutung der Meßergebnisse beginnen⁵⁶⁾. Vor allem wird sich der Chemiker hüten müssen, jede Deutung, die ihm der Quantentheoretiker, meistens in mathematischer Form, bietet, als physikalischen Beweis für oder gegen eine chemische Vorstellung anzusehen.

Es gibt indes chemische Tatsachen, die eine Nachprüfung der Aussagen der Resonanz- und der Mesomerielehre gestatten. Allerdings sind hierfür unsere oben behandelten sauerstoffhaltigen, intensiv acidifizierenden Substituenten nicht geeignet, denn hier liefe die Frage ja auf das Gleiche hinaus wie die Erklärung der Verkürzung des Atomabstandes im Acetaldehyd: Was die eine Lehre auf reine Resonanz zurückführt, schiebt die andere den induktiven Effekten, also letzten Endes der Elektronen-Affinität des Sauerstoffs zu. Die Prüfung muß vielmehr an solchen Fällen erfolgen, in denen auch nach der Mesomerielehre die acidifizierende Substituentenwirkung nur auf elektromeren Effekten beruhen kann, weil keine Schlüsselatome im Spiele sind. Man muß also solche Fälle heranziehen, bei denen der Vergleich zwischen der Geschwindigkeit und dem Gleichgewicht der Protonabgabe in Kohlenwasserstoffen möglich ist, welche am protontragenden C-Atom gesättigt, am Nachbar-C-Atom dagegen ungesättigt sind.

Ein Beispiel hierfür ist das Triphenylmethan. — Wir sahen oben bei der Besprechung der elektromeren Wirkung von Phenylgruppen auf Stickstoff, daß im Triphenylamin das Gleichgewicht zwischen der freien Base und

⁵⁴⁾ D. P. Stevenson, H. D. Burnham u. V. Shomaker, Journ. Amer. chem. Soc. **61**, 2575 [1939].

⁵⁵⁾ a. a. O., S. 58 usw., 69 usw., 222 usw.

⁵⁶⁾ Ein Schulbeispiel hierfür sind die Beziehungen zwischen Lichtabsorption und chemischer Konstitution; vergl. hierzu F. Arndt u. B. Eistert, B. **71**, 2040 [1938].

dem Triphenylammonium-Kation (Base + Proton) fast quantitativ auf der Seite der freien Base liegt. Ersetzt man nun im Triphenylamin den Stickstoff-Kern durch einen Kohlenstoff-Kern, so kommt man zum Triphenyl-carbeniat-Anion (z. B. im Trityl-natrium). Dieses ist zwar ein intensiver Proton-Fänger (eine starke „Base“), was an seiner negativen Überschussladung einerseits, an der geringeren Rumpfladung des Kohlenstoffs andererseits liegt; es ist aber immerhin ein beständiges Gebilde, und es besteht volle Einmütigkeit darüber, daß dies an der Mesomerie-Beanspruchung des einsamen Carbeniat-Elektronenpaars am zentralen C-Atom durch die drei Phenylgruppen liegt. Nach der Resonanzlehre müßte sich nun die gleiche elektromere Wirkung der drei Phenylgruppen auch in einer entsprechenden Protonbeweglichkeit am zentralen C—H des freien Triphenylmethans äußern. In Wirklichkeit zeigt dieses aber keinerlei Symptome von Protonbeweglichkeit: Es reagiert nicht mit Grignard-Reagens⁵⁷⁾ und erleidet in Deuterium-Alkohol keinen Wasserstoff-Austausch⁵⁸⁾.

Ein weiteres Beispiel ist das Fluoren. Es bildet ein Kalium-Salz, welches das Kalium-Salz des Acetons an Beständigkeit weit übertrifft. Freies Fluoren zeigt jedoch keinen Wasserstoff-Austausch⁵⁸⁾ im Gegensatz zum freien Aceton. Die Beständigkeit des Fluoren-Anions beruht nach der Mesomerielehre darauf, daß bei der Ab-Ionisation des Protons aus der CH₂-Gruppe des Fluorens ein einsames Elektronenpaar hinterbleibt, welches vom gesamten aromatischen System mesomer beansprucht wird; im freien Fluoren dagegen ist eine derartige mesomere Beanspruchung nicht möglich, weil kein einsames Elektronenpaar da ist. Die elektromeren Effekte, die sich im Anion des Fluorens auswirken und stärker sind als die Summe aller Effekte, welche das Anion des Acetons stabilisieren, kommen also für die reine Protonbeweglichkeit des freien Fluorens nicht zur Geltung. Demnach können diejenigen Effekte, welche die reine Protonbeweglichkeit des freien Acetons gewährleisten, nicht von der gleichen Natur sein wie die im Anion wirksamen; nach der Mesomerielehre sind es eben im freien Aceton die induktiven Effekte des Carbonyls, einschließlich des Grenzformel-Feldeffektes.

Das bisher zugängliche Tatsachenmaterial, das allerdings noch einer systematischen Ergänzung bedarf, spricht also mehr für die Aussagen der Mesomerielehre als für die der Paulingschen Resonanzlehre.

C. Wasserstoff-Austausch und acidifizierende Substituentenwirkung.

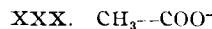
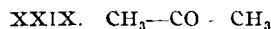
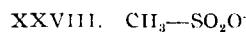
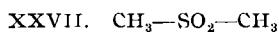
Wie schon unter B II, 1 erwähnt, müssen von den carbonyl- und sulfonyl-haltigen Substituenten mindestens zwei am gleichen CH₂ bzw. CH stehen, um die Protonbeweglichkeit am Kohlenstoff so zu erhöhen, daß sie den Symptomen 1 und 3 zugänglich wird. Es ist daher sehr zu begrüßen, daß in neuerer Zeit von verschiedenen Arbeitskreisen^{20) 38)} das empfindlichste Symptom der Protonbeweglichkeit, nämlich der Wasserstoff-Austausch, der allerdings saurer oder alkalischer Katalyse bedarf, zu vergleichenden Messungen der Protonbeweglichkeit am Kohlenstoff herangezogen wurde; denn bereits

⁵⁷⁾ H. Gilman u. J. A. Leermakers, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **48**, 577 [1929].

⁵⁸⁾ M. S. Kharasch, W. G. Brown u. J. McNab, Journ. organ. Chem. **2**, 40 [1937].

einer der genannten Substituenten genügt, um die für den Wasserstoff-Austausch erforderliche Protonbeweglichkeit zu erzeugen.

So wurden von Bonhoeffer und Mitarbeitern⁵⁹⁾, unter ausdrücklichem Hinweis auf unsere Arbeiten, u. a. folgende Verbindungen in alkalischen Medium mit Deuteriumoxyd behandelt:



An Stelle der von uns untersuchten Estergruppen SO_2OR und COOR wurden also hier, wie man sieht, die entsprechenden anionischen Gruppen SO_2O^- und COO^- untersucht; im übrigen wurden ebenfalls folgende Vergleiche gezogen:

1. („Horizontaler Vergleich“): Zwischen den beiden sulfonylhaltigen Verbindungen XXVII und XXVIII und zwischen den beiden carbonylhaltigen XXIX und XXX.

2. („Vertikaler Vergleich“): Zwischen Sulfonyl und Carbonyl, jeweils bei analoger Einbettung im Molekül, also zwischen XXVII und XXIX sowie zwischen XXVIII und XXX.

Die Befunde von J. Hochberg und K. F. Bonhoeffer⁵⁹⁾ lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1) Die Austausch-Geschwindigkeit ist bei XXVIII etwa 4.5×10^{-6} -mal kleiner als bei XXVII, und bei XXX etwa 1.5×10^{-7} -mal kleiner als bei XXIX.

2) Dimethylsulfon XXVII tauscht etwa 24-mal langsamer aus als Aceton XXIX, und ebenso tauscht XXVIII etwa 8-mal langsamer aus als XXX.

Diese Ergebnisse verlangen die Beantwortung folgender zwei Fragen:

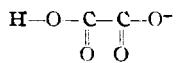
1. („Horizontaler Vergleich“): Warum ist die Wirkung der anionischen Gruppen SO_2O^- bzw. COO^- rund eine Million mal kleiner als die von SO_2CH_3 bzw. $\text{CO}-\text{CH}_3$, während die Estergruppen SO_2OR bzw. COOR größere Wirksamkeit zeigten als SO_2CH_3 bzw. COCH_3 ?

2. („Vertikaler Vergleich“): Warum erscheint hier die Wirkung einer Sulfonylgruppe auf CH_3 etwas geringer als die von Carbonyl, während alle bisher bekannten und unter B II, 1 aufgeführten sonstigen experimentellen Befunde über die acidifizierende Wirkung von Carbonyl und Sulfonyl die stärkere Wirkung der Sulfonylgruppe dartun?

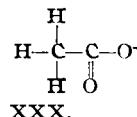
Zur Beantwortung der ersten Frage hat Bonhoeffer a. a. O. bereits darauf hingewiesen, daß die Protonen in den Methylgruppen von XXVIII und XXX der elektrostatischen Anziehungskraft der anionischen Überschülladung unterworfen sind, und daß es daher qualitativ zu erwarten sei, daß das betr. Proton in jeder dieser Verbindungen fester gebunden ist als in XXVII oder XXIX. Er fährt dann fort: „Ob aber der Faktor eine Million damit hinreichend erklärt ist, scheint doch zweifelhaft, wenn man etwa die Verhältnisse der ersten und zweiten Dissoziationskonstante mehrbasischer Säuren zum Vergleich heranzieht.“ Hier ist vermutlich an mehrbasische organische Säuren gedacht. Nun ist aber selbst bei der einfachsten zweibasischen orga-

⁵⁹⁾ Ztschr. physik. Chem. [A] 184, 419 [1939].

nischen Säure, der Oxalsäure, dasjenige Atom, welches nach der ersten Dissoziation Träger der Anionladung ist, durch zwei dazwischengeschaltete Atome von demjenigen Atom getrennt, welches das bei der zweiten Dissoziation ab-ionisierende Proton trägt; bei XXVIII bzw. XXX dagegen steht nur ein Atom zwischen dem protontragenden Kohlenstoffatom und dem anionischen Sauerstoff:



Oxalsäure, einfach ionisiert.



XXX.

Es leuchtet ohne weiteres ein, daß die Anziehung zwischen Anionladung und Proton um so größer ist, je näher beide aneinander stehen, so daß die Bedenken Bonhoeffers gegen seine Erklärung u. E. nicht zu Recht bestehen. Überdies hat G. Schwarzenbach²⁴⁾ gezeigt, daß die beiden Dissoziationskonstanten der Schwefelsäure um fünf, die des Schwefelwasserstoffs um sieben Zehnerpotenzen verschieden sind; bei der erstgenannten steht wie bei XXVIII bzw. XXX nur ein Atom zwischen dem protontragenden Atom und dem Sitz der Anionladung, beim Schwefelwasserstoff steht das zweite Proton am gleichen Atom. Die beiden Dissoziationskonstanten der Kohlensäure unterscheiden sich um rund sechs Zehnerpotenzen⁶⁰⁾, also um den „Faktor eine Million“. Die von Bonhoeffer gefundenen Werte sind also offenbar in der zu erwartenden Größenordnung. Es wäre jedoch von Interesse, an Stelle der Salze XXVIII und XXX entsprechende Ester zu untersuchen; dann würde sich zeigen, ob mit dem Verschwinden der Anionladung auch der „Faktor eine Million“ verschwindet und sogar einer stärkeren Wirkung von COOR gegenüber CO—CH₃ Platz macht. Wir wissen nicht, inwieweit etwa die Eigenschaften solcher Ester, namentlich ihre Verseifbarkeit, solchen Versuchen entgegenstehen⁶¹⁾.

Die Frage 1 läßt sich jedenfalls unserer Meinung nach hinreichend durch die Anionladung erklären; dabei wird die Frage der elektronischen Feinstruktur der Gruppen SO₂ und CO überhaupt nicht berührt.

Was die Frage 2 betrifft, so versucht Bonhoeffer in seiner Arbeit nicht, sie zu lösen. Uns scheint, daß man hierzu von folgendem ausgehen muß:

Während hinsichtlich aller übrigen Symptome der Protonbeweglichkeit die acidifizierende Wirkung der Sulfonylgruppe erheblich stärker ist als die der Carbonylgruppe, erweist sich in schwerem Wasser als Medium die Protonbeweglichkeit in einem von Carbonyl beeinflußten Methyl als größer als die in einem durch Sulfonyl beeinflußten Methyl. Es muß sich also um eine spezifische Wirkung des H₂O bzw. D₂O handeln, die aber nur der Protonbeweglichkeit der Carbonylverbindungen, nicht der der Sulfonylverbindungen zugute kommt. Wir sahen nun schon oben, daß die Erhöhung der Wasserstoff-Austausch-Geschwindigkeit im Aceton gegenüber der im Dimethylsulfon in noch viel höherem Grade bei dem säure-katalysierten Wasserstoff-Austausch

⁶⁰⁾ Die 1. Diss.-Konstante der Kohlensäure wird zu 2×10^{-4} angegeben (A. R. Olson u. P. V. Youle, Journ. Amer. chem. Soc. **62**, 1028 [1940]); die Angaben für die 2. Konstante liegen zwischen 10^{-10} und 10^{-11} (O. Weider, B. **68**, 1423 [1935]).

⁶¹⁾ Nach D. G. Ives, Journ. chem. Soc. London **1938**, 81, erfolgt beim Essigsäureäthylester in D₂O sowohl mit D₃O⁺ wie mit OD⁻ die Verseifung erheblich rascher als der Wasserstoff-Austausch.

hervortritt; und hier führen wir diese Begünstigung des Acetons auf den durch Proton-Addition am Ketocarbonyl verstärkten „Grenzformel-Feldeffekt“ zurück. Es liegt daher nahe, daß es sich auch bei dem basen-katalysierten Wasserstoff-Austausch um den gleichen, wenn auch graduell schwächeren Effekt handelt. Natürlich wird es in alkalischen Medium nicht zum Übertritt eines Protons bzw. Deuterons an den Carbonyl-Sauerstoff kommen. Aber die D_2O -Moleküle des Mediums könnten eine „Deuteron-Brücke“ mit dem Carbonyl-Sauerstoff eingehen:



und wegen der größeren Bindfestigkeit von D im Vergleich zu H kann dies den Grenzformel-Feldeffekt des Carbonyls mehr verstärken als es in deuterium-freien Medien der Fall ist.

Diese Erklärung scheint uns die einzige zu sein, die mit allen Tatsachen in Einklang steht. Wie man sieht, geht sie von der Voraussetzung aus, daß durch Deuteron-Brücken nur die acidifizierende Wirkung von Carbonyl, nicht die von Sulfonyl verstärkt werden kann, da im Sulfonyl, mangels Doppelbindungen, keine Mesomerie und demnach kein Grenzformel-Feldeffekt möglich ist⁶²⁾.

Im Gegensatz zu der von uns vertretenen Ansicht, daß die Wirkung der beiden Substituenten SO_2 und CO wesentlich induktiver Natur sei, hält Bonhoeffer es für möglich⁶³⁾, „auch für die Ionen der Sulfonylverbindungen Mesomerien anzunehmen, die denen der Carbonylverbindungen einigermaßen analog sind, und in ihnen eine Ursache für die Wirkung der Sulfonylgruppe als Substituent zu sehen“. In beiden Fällen würden dann also elektromere Wirkungen eine wichtige Rolle spielen. Damit auch die SO_2 -Gruppe solche ausüben kann, müßte sie im Gegensatz zum Oktettpostulat echte, aufrichtbare Doppelbindungen enthalten, wie dies ja in der klassischen Strukturformel zum Ausdruck kam. Bonhoeffer bemerkt hierzu, daß man eine Verletzung der „Oktett-Theorie“ bei schweren Atomen nicht allzu ernst nehmen dürfe und verweist auf Argumente von L. Pauling^{53) 55)}, die für eine Existenz echter „kovalenter“ Doppelbindungen im Sulfat-Ion sprächen.

Auf die hiermit angeschnittene quantentheoretische Seite des Sulfonylproblems kommen wir weiter unten zurück. Hier sei nur folgender Unterschied zwischen der Bonhoefferschen und unserer Auffassung festgehalten:

Bonhoeffer stellt sich nach dem angeführten Satze als möglich vor, daß die Mesomerie des Anions die Protonenbeweglichkeit der freien Verbindung bewirkt. Dabei liegt die Vorstellung zugrunde, daß die Energieschwelle, die bei der Abtrennung des Protons aus dem Moleküilverband über-

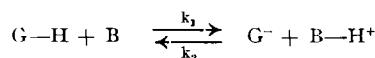
⁶²⁾ Hr. Prof. Bonhoeffer-J. Leipzig ermächtigt uns zu der Erklärung, daß er unsere Stellungnahme zu Frage 1) im wesentlichen teilt; auf die Frage 2) sieht er sich einstweilen nicht in der Lage, eine befriedigende Antwort zu geben. Der von uns zur Deutung herangezogene Effekt (Verstärkung des Grenzformel-Feldeffektes der CO-Gruppe durch D-Brücken) scheint ihm, falls er existiere, in quantitativer Hinsicht nicht hinreichend groß zu sein.

⁶³⁾ Diese Überlegung ist aber, wie uns Hr. Bonhoeffer mitteilte, nicht als Folgerung aus den Versuchen von Hochberg anzusehen.

wunden werden muß, durch die Mesomerisierungs-Energie des Anions herabgesetzt werden könnte. Nach unserer Auffassung ist, sofern es sich um die Protonbeweglichkeit an gesättigtem Kohlenstoff handelt, ein derartiges Verhalten nicht möglich, da die Mesomerisierung hier erst nach erfolgter Abtrennung des Protons wirksam werden kann. Zunächst bildet sich das Grenz-Anion, z. B. XXIVa, und die Geschwindigkeit der Proton-Abgabe kann nur von der Energie dieses Grenz-Anions, nicht aber von dessen späteren Mesomerisierungsmöglichkeiten abhängen. In quantitativer Formulierung sieht dies nach unserer Auffassung folgendermaßen aus:

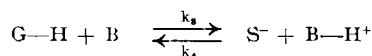
D. Kinetik und Energiebilanz der Protonbeweglichkeit.

Wir betrachten eine saure Verbindung $G-H$. Wenn das Anion G^- dieser Verbindung zu keinen elektromeren Veränderungen fähig ist, dann hinterbleibt bei der Abgabe des Protons an eine Base B das unveränderte Anion G^- . Man hat es dann mit folgendem Gleichgewicht zu tun:



Je geringer die Proton-Affinität von G^- und je größer die von B ist, desto größer ist die Geschwindigkeitskonstante k_1 und desto kleiner ist k_2 ; um so größer wird also das Verhältnis k_1/k_2 , d. h. die empirische Dissoziationskonstante von $G-H$. (Hierbei sei vernachlässigt, daß die Solvationsenergien von $G-H$ und G^- mit hineinspielen.)

Ist dagegen das Anion G^- elektromerer Veränderungen fähig, d. h. kann es in ein mesomeres Syn-Ion S^- übergehen, so gilt folgende Gleichung:



Für die Geschwindigkeitskonstante k_4 sind die Proton-Affinitäten von S^- und B (nicht von G^- und B) maßgebend, und da die Proton-Affinität von S^- nach den Prinzipien der Mesomerielehre geringer ist als die von G^- , so ist, ceteris paribus, k_4 kleiner als k_2 . Durch die Mesomerie des Anions wird also das Gleichgewicht deshalb weiter nach rechts verschoben, weil der Quotient k_3/k_4 größer ist als k_1/k_2 . Die Geschwindigkeitskonstante k_3 aber ist gleich k_1 , denn dasjenige Gebilde, welches innerhalb der Molekel $G-H$ das Proton festhält, ist ja in beiden Fällen das unveränderte Anion G^- . (Die Solvationsenergien seien auch hier nicht berücksichtigt⁶⁴⁾.)

Man könnte sich mit Bonhoeffer fragen, ob etwa durch die Mesomerieenergie des Anions S^- die Aktivierungsenergie der Protonabgabe aus der neutralen Molekel $G-H$ herabgesetzt wird. Die Aktivierungsenergie ist eine

⁶⁴⁾ Ähnliche Überlegungen führten G. N. Lewis dazu, zwischen „prinären“ und „sekundären Basen (und Säuren) zu unterscheiden; vergl. z. B. Journ. Amer. chem. Soc. **61**, 1886, 1894 [1939]. Eine sekundäre Base ist nach Lewis ein (mesomeres) System, das eine, Zeit und Aktivierung erfordern, reversible Umwandlung in eine „primäre“, d. h. normale Base erleiden kann. Als primäre Basen, die zu einer betrachteten sekundären Base gehören, sieht Lewis die durch die einzelnen elektromeren Grenzformeln symbolisierten Strukturen an. In diesem Sinne wäre G^- die zu der sekundären Base S^- gehörende primäre Base.

Energie-„Anleihe“, welche die Molekel G—H von irgendwo her aufnehmen muß, damit sie von ihrem ursprünglichen Energieniveau E_1 auf ein höheres Energieniveau E_2 gebracht und dadurch in den Stand gesetzt wird, zu reagieren, d. h. hier: das Proton abzugeben und das Energieniveau E_3 zu erreichen. Aus dem Energiegewinn $E_2 - E_3$ wird die „Anleihe“ $E_2 - E_1$ zurückgezahlt; die gesamte Reaktionsenergie $E_1 - E_3$ ist also unabhängig von der Aktivierungsenergie $E_2 - E_1$. Je größer indes die zunächst benötigte Aktivierungsenergie $E_2 - E_1$ ist, desto geringer ist für jede einzelne Molekel G—H die Wahrscheinlichkeit, daß sie den nötigen „Kreditgeber“ findet, desto geringer ist also auch die Geschwindigkeit der Protonabgabe.

Die Aktivierung besteht vom Standpunkt der Mesomerielehre im wesentlichen in einer Polarisierung der Bindung zwischen G und H. Wenn der obige Einwand zuträfe, daß die Aktivierungsenergie durch die Mesomerie des Anions S^- herabgesetzt würde, dann wäre die Aktivierung gleichbedeutend mit einer Mesomerisierung. Nach der Mesomerielehre kann aber eine Mesomerisierung erst dann eintreten, wenn das Proton bereits den Molekelverband G—H verlassen hat. Dann wären also auch Aktivierung und Protonabgabe gekoppelt; die unter Freiwerden der Energie $E_2 - E_3$ verlaufende „eigentliche“ Reaktion würde sich somit nach außen überhaupt nicht bemerkbar machen. Tatsächlich aber ist die Protonabgabe derjenige Vorgang, dessen Geschwindigkeit man mißt, und der den Energiegewinn $E_2 - E_3$ bedingt. Mit anderen Worten: Es erscheint vom Standpunkt der Mesomerielehre nicht möglich, die Reaktionsenergie $E_2 - E_3$ auf die Aktivierungsenergie $E_2 - E_1$ anzurechnen, zumal man dann auch nicht verstehen könnte, wieso die Reaktionsgeschwindigkeit stets unabhängig von der Nullpunktsenergie ist. Wollte man aber annehmen, daß die Mesomerisierungsenergie einer Molekel verwendet würde, um die Aktivierungsenergie für eine zweite zu liefern, so müßte beispielsweise die Kinetik des Wasserstoff-Austausches viel verwickelter sein als sie nach Bonhoeffer ist.

Vom Standpunkt der Paulingschen Resonanzlehre erscheinen die Verhältnisse auf den ersten Blick einfacher. Nach dieser Lehre wird ja bereits die Bindung zwischen G und H in der ursprünglichen Molekel G—H als „Resonanz“ beschrieben, an welcher auch die übrige Molekel teilhaben kann, und man kann sich gut vorstellen, daß dann die „Aktivierung“ bereits mit elektromeren Verschiebungen verknüpft ist. Da aber die auf Protonbeweglichkeit bezüglichen Voraussagen der Resonanzlehre mit den (bisher allerdings noch spärlichen) chemischen Tatsachen im Widerspruch stehen, wie wir oben gezeigt haben, so stellt die Paulingsche Betrachtungsweise eben doch eine unzulässige Vereinfachung dar.

Die Energiebilanzen der Protonabgabe einerseits und der Protonaufnahme andererseits sind in jedem betrachteten System G—H natürlich einander gleich. Die Mesomerielehre sagt aber hier voraus, daß die experimentell feststellbaren Energien der Spaltung und der Vereinigung einander nicht gleich sein müssen. Die Energien werden nämlich bei der Dissoziation in Teilbeträgen frei bzw. verbraucht: Bei der Protonabgabe aus G—H dissoziiert zunächst unter Verbrauch der Ionisationsarbeit das Proton ab und hinterläßt das Grenz-Anion G^- ; erst wenn letzteres in das mesomere Synion S^- übergeht, wird die zugehörige Mesomerieenergie frei. Da sich die Partner sofort trennen können, die Mesomerisierung aber eine wenn auch nur kurze Zeit erfordert (da die Atome im Synion eine andere räumliche Lage und Entfernung zueinander

haben als im Grenz-Anion¹²⁾), kann die Mesomerisierungsenergie z. Tl. von Lösungsmittelmolekülen übernommen werden; sie kommt also der Protonabspaltung nicht voll zugute. Umgekehrt muß sich dagegen die Energiebilanz der Vereinigung des mesomeren Anions S⁻ mit dem Proton zu G—H an Ort und Stelle entscheiden. Dabei wird man also u. U. andere Werte finden als für die Dissoziation⁶⁵⁾.

E. Elektronentheorie der Sulfonylgruppe.

Was die elektronentheoretische Seite des Sulfonylproblems betrifft, so sei hier an folgendes erinnert:

Die Elemente der ersten vollständigen Horizontalreihe des Periodischen Systems, also die Elemente von Lithium bis Fluor (einschließlich Kohlenstoff und Stickstoff) können das Oktett grundsätzlich nicht überschreiten, weil in der L-Schale nicht mehr als 8 Elektronen Platz haben. Bei den Elementen der nächsten Reihe, also von Natrium bis Chlor einschließlich Schwefel, ist dagegen eine Überschreitung des Oktetts grundsätzlich möglich, da die M-Schale bis zu 18 Elektronen aufnehmen kann. Die Tatsache aber, daß das Argon mit nur 8 Elektronen in der M-Schale ein Edelgas ist, deutet darauf hin, daß die Überschreitung des Oktetts in der M-Schale energetisch nicht begünstigt ist; erst von Scandium an, d. h. wenn die Kernladungszahl um mindestens drei Einheiten größer ist als beim Argon, besteht ein gewisses Energiegefälle zur Überschreitung des Oktetts.

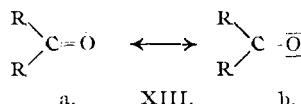
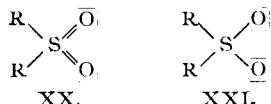
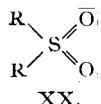
Die einzige Schwefelverbindung, deren Existenz und Eigenschaften Anlaß geben, eine Überschreitung des Schwefeloktetts in Betracht zu ziehen, ist das Schwefelhexafluorid SF₆. Über dessen elektronischen Aufbau sind verschiedene Ansichten denkbar und vertreten worden; fordert man aber — und dieser Ansicht möchten wir den Vorzug geben —, daß jedes Fluoratom dauernd durch mindestens eine normale zweielektronige Bindung an das Schwefelatom gebunden sei, so besitzt das letztere hier ein Duodezett. Hier ist aber das für die Oktett-Überschreitung nötige Energiegefälle durch folgenden Umstand gegeben:

Das Fluor ist einerseits das bei weitem elektronen-affinste aller Elemente, andererseits genügt zur Befriedigung seiner Elektronen-Affinität und zur Auffüllung seines Oktetts ein fremdes Elektron. Die 6 Elektronen der M-Schale des Schwefels können also die Elektronen-Affinität von sechs Fluoratomen befriedigen. Das Schwefelatom geht deshalb mit 6 Fluoratomen wirkliche Bindungen ein, weil dadurch die Elektronen-Affinität einer größtmöglichen Anzahl von Fluoratomen befriedigt wird.

Anders ist es bei der Beziehung zwischen Schwefel und Sauerstoff. Die Elektronen-Affinität des Sauerstoffs ist geringer als die des Fluors; außerdem benötigt er zur Auffüllung seines Oktetts zwei fremde Elektronen. Die 6 Elektronen der M-Schale des Schwefels können daher nur die Elektronen-Affinität von höchstens drei Sauerstoffatomen befriedigen. (Im Sulfat-Ion hat eines der 4 Sauerstoffatome seine zwei fremden Elektronen ja nicht vom

⁶⁵⁾ Ähnlich lassen sich die bei der Spaltung von Hexaaryläthanen zu Triarylmethyl-Radikalen beobachteten Unstimmigkeiten zwischen Binde-Energie und Spaltarbeit deuten; s. Eugen Müller, a. a. O. S. 262 Fußn. 2; vergl. auch C. K. Cain u. F. Y. Wiselogle, Journ. Amer. chem. Soc. **62**, 1163 Fußn. 4 [1940].

Schwefel, sondern anderswoher genommen, daher die zwei negativen Überschussladungen des Sulfat-Ions.) Wenn nun eines der Sauerstoffatome im Sulfat-Ion oder in organischen Sulfonylgruppen, oder gar zwei dieser Sauerstoffatome, noch je ein weiteres Elektronenpaar ihres Oktetts mit dem Schwefel anteilig werden ließen, d. h. wenn die Formel XX mit echten Doppelbindungen eine wesentliche Rolle spielte, so wäre damit für die Befriedigung der Elektronen-Affinität der Sauerstoffatome gar nichts gewonnen. Im Gegenteil: die Elektronen-Affinität des Sauerstoffs ist in der Oktettformel XXI mit semipolaren Einfachbindungen besser befriedigt als in der Doppelbindungsformel XX, weil in XXI jedes Sauerstoffatom an insgesamt sechs Elektronen Alleinbesitz hat, in XX dagegen nur an vier.



Daher liegt hier die an sich denkbare Mesomerie vollständig zugunsten der Oktettformel XXI. Die Mesomerie der Carbonylgruppe dagegen liegt zwischen den Grenzformeln XIIIb mit semipolarer Einfachbindung und der Formel XIIIa mit Doppelbindung, weil hier die Grenzformel XIIIb zwar eine bessere Befriedigung der Elektronen-Affinität des Sauerstoffs, zugleich aber eine Unterschreitung des Kohlenstoff-Oktetts bedeutet. Ob es sich bei diesem elektronentheoretischen Unterschied zwischen Carbonyl und Sulfonyl um einen absoluten oder nur um einen sehr großen graduellen Unterschied handelt, ist ein feineres quantentheoretisches Problem, dessen Lösung noch aussteht, für die organische Chemie aber einstweilen keine Rolle spielt.

Was hierzu bisher von physikalischer Seite gesagt wurde, hat, wie u. a. auch L. Pauling immer wieder betont, vorerst nur hypothetischen Charakter. Die Vorstellungen Paulings und seiner Schule gründen sich, wie bereits erwähnt, auf Messungen der Atomabstände mit Hilfe der Elektronenstrahl- bzw. Röntgen-Methode. Aus Messungen an Verbindungen mit nur einfachen Bindungen wird für jede Bindung zwischen je zwei Atomen ein „normaler“ Abstand ermittelt; dieser Normalabstand erfährt eine Verkürzung, wenn die Bindung polarisiert ist, wenn an ihrer Resonanz also im Sinne Paulings „ionic structures“ beteiligt sind. Man findet aber auch dann kürzere Atomabstände, wenn statt einer einfachen eine mehrfache Bindung vorliegt. Welche Ursache im jeweiligen Falle eine beobachtete Abstandsverkürzung hat, ist auf diese Weise nicht feststellbar; hier setzt der Analogieschluß und die Hypothese ein.

Für den Fall der SO_2 -Gruppe liegen nun Atomabstands-Messungen an Krystallen anorganischer Sulfate vor, die nach L. Pauling⁶⁶⁾ zu der Folgerung zwingen, daß zwischen S und O hier engere Beziehungen bestehen müssen als nur einfache Bindungen. Nur dies ist bewiesen. Diese Beobachtung läßt sich nach Pauling sowohl in dem Sinne deuten, daß an der Resonanz des Systems Grenzformeln mit Doppelbindungen beteiligt sind⁶⁷⁾, als auch

66) Buch, S. 222. 5 244 (1948)

⁶⁷⁾ L. Pauling, a. a. O. S. 223: „The observed shortening of the distance is greater than that calculated for partial double-bond character with neutral atoms, but it can be attributed to the large contribution of structures of . . . types for which a large formal charge correction is to be made.“

in der Weise, daß „ionic structures“ mitspielen, in denen das Oktettprinzip gewahrt bleibt. Die letztgenannte Deutung entspricht in der Sprache der Mesomerielehre dem Vorliegen stark polarisierter semipolarer S→O-Bindungen. Pauling, der beide Möglichkeiten diskutiert, glaubt der erstgenannten Deutung den Vorzug geben zu sollen, und zwar vor allem deshalb, weil dies der überlieferten chemischen Vorstellung entspricht.

Etwas vorsichtiger drückt sich Sutton⁶⁸⁾ aus. Er hat mittels der Elektronenstrahl-Methode Abstandsmessungen am Dimethylsulfon $\text{CH}_3\text{—SO}_2\text{—CH}_3$ gemacht und findet zunächst, daß der C—S-Abstand im Dimethylsulfon größer ist als im Dimethylsulfid $\text{CH}_3\text{—S—CH}_3$. Diese Abstandsvergrößerung führt er in einleuchtender Weise auf die Zunahme des Atomradius zurück, die der Schwefel beim Übergang in die höhere Oxydationsstufe erfährt. Er findet aber weiter, daß der Abstand zwischen S und jedem der beiden O-Atome im Dimethylsulfon so klein ist, daß zur Erklärung dieser Abstandsverkürzung die Beteiligung nicht nur von doppelten, sondern sogar von dreifachen Bindungen an der Resonanz des Systems gefordert werden müßte! Eine solche Hypothese wäre zwar im Rahmen der Paulingschen Theorie nicht fremdartig, aber Sutton stellt doch auch den stark polaren Charakter der S—O-Bindung als Ursache zur Diskussion: „... the great stability of certain bonds, arising presumably from partial ionic character, permits the covalent wave functions to include components which reduce the interatomic distances, although the bonds remain single.“

Die physikalischen Messungen gestatten also keine Entscheidung des Sulfonylproblems. Um auf Grund solcher Messungen quantentheoretische Rechnungen anstellen zu können, braucht man, abgesehen von den Rechenmethoden, die gerade für Heteroatome noch wenig entwickelt sind, einen „richtigen Ansatz“; die Rechnungen selbst sind ja, als Mathematik, an sich immer „richtig“. Vom chemischen Standpunkt aus besteht, wie wir gezeigt haben, kein experimenteller Grund, die Oktettformel XXI wieder gegen die klassische Doppelbindungsform XX einzutauschen. Wir halten daher die obigen qualitativen Energiebilanz-Betrachtungen vom chemischen Standpunkt vorerst für aufschlußreicher für das vorliegende Problem als die an Atmabstandsmessungen geknüpften, notwendigerweise ebenfalls hypothetischen Analogieschlüsse, vor allem mancher Schüler Paulings. Vielleicht können die obigen, vom chemischen Standpunkt abgeleiteten Betrachtungen sogar den „Ansatz“ zur rechnerischen Behandlung des Sulfonylproblems geben.

Wir hielten es für wichtig, diese Fragen ausführlich zu diskutieren, weil bei den der neueren Entwicklung ferner stehenden Fachgenossen leicht der Eindruck entstehen könnte, daß die Arbeiten Paulings und seiner Schule in manchen Fällen, so namentlich bei der Sulfonylgruppe, die Rückkehr zu den klassischen Formulierungen unvermeidlich machten, und daß auch die Versuche Bonhoeffers mit Deuterium eine Stütze hierfür seien; und dieser Eindruck könnte für den Fortschritt der theoretischen Denkweise weiterer Kreise von Fachgenossen ein Hemmnis bilden, das die beiden genannten führenden Forscher selbst sicher nicht beabsichtigen⁶⁹⁾. Die meisten Chemiker nämlich, die heute noch die Sulfonylgruppe mit Doppelbindungen schreiben, tun dies nicht deshalb, weil sie zu dem feineren quantentheoretischen Problem

⁶⁸⁾ L. E. Sutton u. N. W. Lister, Trans Faraday Soc. **35**, 495, 503 [1939].

im Paulingschen Sinne Stellung nehmen wollen, und auch nicht, weil sie irgendwelche chemischen Argumente für solche Formulierung anführen könnten, sondern weil sie die (positive) Sechswertigkeit des Schwefels in diesen Stoffen durch ebensoviele Bindestriche ausdrücken wollen. Die scharfe Unterscheidung zwischen Wertigkeit und Bindigkeit ist indes für jeden Fortschritt in der chemischen Theorie eine unerlässliche Voraussetzung. Sechswertig ist der Schwefel auch in der semipolaren Formel XXI, denn seine sechs Außen elektronen werden überwiegend von anderen Atomen beansprucht; nur diesen Sinn kann der Wertigkeitsbegriff in der heutigen Theorie haben. Das Sulfonylproblem dreht sich nicht um die Frage der Wertigkeit, sondern der Bindigkeit des Schwefels. Es gibt keine experimentelle Tatsache, die dafür spräche, daß der (+6-wertige) Schwefel in einfachen organischen Sulfonylverbindungen mehr als vier-bindig sei. Diesen Umstand muß auch die Quantentheorie bei ihren Rechnungen und Deutungen berücksichtigen.

Daß bei derartigen schwefelhaltigen Gruppen die klassischen „Valenzstriche“ versagen, ist für die Sulfoxydgruppe eindeutig bewiesen durch die optische Asymmetrie von Sulfoxyden und Sulfinsäureestern⁶⁹⁾. Würde man die Vierwertigkeit des Schwefels in ihnen durch vier Bindungen ausdrücken, so würde sich eine Konstitution und Konfiguration analog der Ketone ergeben, die keine optische Asymmetrie ermöglicht. Die Oktettformel der Sulfoxydgruppe dagegen läßt solche Asymmetrie voraussehen, da die vier σ -Elektronenpaare tetraedrische Konfiguration bewirken⁷⁰⁾. Da man also bei der Sulfoxydgruppe die klassische Schreibweise auf jeden Fall aufgeben muß, sollte man sie bei der Sulfonylgruppe nicht aus nur formalen Gründen beibehalten. Der Chemiker, den die Anerkennung der klassischen Schreibweise der SO_2 -Gruppe durch den Physiker Pauling beeindruckt, darf schließlich nicht übersiehen, daß Pauling gerade in Analogie zur SO_2 -Gruppe eine ganze Reihe anderer Gruppen, die für jeden Chemiker nur einfache Bindungen enthalten, ebenfalls mit Doppelbindungen schreibt; z. B. fordert er die Beteiligung von Doppelbindungen an der „Resonanz“ aller tetraedrischen Ionen, also z. B. auch der Ionen von Orthosäuren wie H_3PO_4 , H_4SiO_4 usw., eine Annahme, die ebenso unnötig ist wie die Rückkehr zur klassischen Schreibweise der SO_2 -Gruppe. Es ist unsere Überzeugung, daß folgerichtig ausgewertete chemische Tatsachen einen zuverlässigeren Führer für das Eindringen in konstitutionelle Feinheiten bilden als überlieferte Vorurteile einerseits und Deutungen physikalischer Messungen oder quanten-theoretische Rechnungen andererseits, wenn letztere nur von hypothetischen Voraussetzungen ausgehen.

Vorstehende Ausführungen sind das Ergebnis einer seit Mitte 1939 geführten mündlichen und brieflichen Diskussion, zu der dankenswerterweise auch einige Fachgenossen, namentlich die HHrn. K. F. Bonhoeffer, K. J. Pedersen, G. Schwarzenbach und Eugen Müller beitragen.

⁶⁹⁾ H. Philipps, J. Kenyon u. Mitarbb., Journ. chem. Soc. London **127**, 2552 [1925]; **1928**, 3000; dort weitere Literatur.

⁷⁰⁾ F. Arndt, B. Eistert u. K. A. Jensen, B. **72**, 202 [1939].