

## 154. Conrad Laar: Ueber die Hypothese der wechselnden Bindung.

(Eingegangen am 23. März.)

In einer im vorigen Jahrgang dieser Berichte<sup>1)</sup> veröffentlichten Abhandlung habe ich, veranlasst durch eine Bemerkung von Zincke, und unter Anlehnung an eine schon vor längerer Zeit von Kekulé ausgesprochene Idee, darauf hingewiesen, dass die verschiedenen Bildungs- und Umsetzungsformeln, welche man für zahlreiche Verbindungen annehmen muss, in manchen Fällen wohl auch als Constitutionsformeln die gleiche Berechtigung besitzen, insofern die Bindungsverhältnisse namentlich des leicht beweglichen Wasserstoffs in Folge intramolekularer Atomschwingungen fortwährend wechselnde sein möchten. Die gegenseitige Beziehung derartiger Formeln, durch welche, im Sinne dieser Hypothese, nicht isomere, sondern identische Körper dargestellt werden, habe ich als Tautomerie bezeichnet. Im Nachfolgenden möge es mir nun gestattet sein, den damaligen Betrachtungen noch einige wesentliche Ergänzungen, auch einzelne Berichtigungen, hinzuzufügen.

§ 1. Zunächst muss ich nachträglich hervorheben, dass im Jahre 1876 auch Butlerow, gelegentlich seiner Arbeit über das Isodibutyl<sup>2)</sup>, den Gedanken ausgesprochen hat, die Moleküle gewisser Verbindungen möchten continuirlichen isomeren Umwandlungen unterworfen sein, so dass demnach die Frage nach einer bestimmten Structur derselben eine müssige sei. Es scheint indessen aus seinen Auseinandersetzungen hervorzugehen, dass er sich den Vorgang, wenigstens im allgemeinen, nicht intra-, sondern intermolekular denkt. Er bezieht sich u. a. auf die Pfaundler'sche Theorie der Dissociation<sup>3)</sup>, während ich mich vielleicht eher auf die von Maxwell<sup>4)</sup> und E. Wiedemann<sup>5)</sup> für die Spectralerscheinungen aufgestellten Theorien berufen könnte. Wie indessen die Anschauungen aller dieser Physiker auf die von Clausius geschaffenen Grundlagen zurückzuführen sind, so glaube ich auch, dass die von Butlerow und von mir ausgesprochenen Ansichten sich gegenseitig ergänzen werden, handelt es sich doch auch

<sup>1)</sup> S. 648.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 189, 76. Hr. Prof. Butlerow war so freundlich, mich durch Uebersendung eines Separatabdruckes derselben Arbeit aus den Memoires de l'Académie Impériale des Sciences de St.-Pétersbourg auf seine diesbezüglichen theoretischen Bemerkungen aufmerksam zu machen.

<sup>3)</sup> Pogg. Ann. 131, 55; Jubelband, 182.

<sup>4)</sup> Theorie der Wärme; deutsch von Neesen, S. 371; von Auerbach, S. 319.

<sup>5)</sup> Wied. Ann. 5, 500.

bei dem von mir angenommenen Wechsel der Bindungszonen so zu sagen um vorübergehende intramolekulare Dissociation.

§ 2. Ebenso aber hoffe ich auch, dass der Gegensatz, in welchem die vorgeschlagene Hypothese sich mit den herrschenden Lehren zu befinden scheint, nicht ein unausgleichbarer sein wird. Bekanntlich nehmen die meisten Chemiker auf Grund der von Prof. v. Baeyer entwickelten Anschauungen für die hier in Frage kommenden Verbindungen sog. Pseudoförmern, oder Nebenformen, wie Rathke<sup>1)</sup> sagt, an; um es mit einem Worte kurz auszudrücken: der Hypothese der Tautomerie steht die der »Pseudomerie« entgegen. So weit diese Hypothese nur den Uebergang labiler Gruppierungen in stabile voraussetzt, kann man weniger erhebliche Einwände dagegen machen; wenn sie aber, wie dies thatsächlich geschieht, gelegentlich auch den umgekehrten Vorgang annimmt, so dürfte von da bis zu völligem Verschmelzen mit der Hypothese der Tautomerie nur noch ein Schritt sein; denn, so wie sie jetzt vorgetragen wird, scheint doch die Annahme einer derartigen Atomwanderung gar zu sehr an die Idee der prädisponirenden Wahlverwandtschaft zu erinnern.

Eine Umlagerung pseudomerer Verbindungen in stabile wird man allerdings immer zugeben müssen; namentlich dann, wenn es sich nicht um Wasserstoff-, sondern um Metallverbindungen handelt. Es ist aber, wie ich glaube, nicht gerechtfertigt, aus dem Verhalten der in irgend eine Verbindung eingeföhrten Metalle — ebenso wie auch organischen Radicale — ohne weiteres auf dasjenige des durch seine amphotere Natur ausgezeichneten Wasserstoffs schliessen zu wollen.

Bereits in meiner ersten Abhandlung über die Tautomerie habe ich darauf hingedeutet, dass man neben dem mehr in die Augen springenden Platzwechsel des Wasserstoffs auch den gewissermaassen inneren Wechsel einfacher und mehrfacher Bindung nicht übersehen dürfe. Zweifelsohne spielt der letztere bei der in Rede stehenden Erscheinung eine sehr wichtige Rolle. In seinen interessanten Arbeiten über die Polyacetylen-carbonsäuren hat Baeyer<sup>2)</sup> dargethan, dass Häufung dreifacher Bindungen eine bis zur Explosivität sich steigernde Gleichgewichtsstörung innerhalb des Moleküls hervorrufen kann, und die theoretischen Schlussfolgerungen, zu welchen er hinsichtlich des Wesens der mehrfachen Bindung gelangt ist, haben durch die neueren Untersuchungen von Fittig<sup>3)</sup>, sowie Nietzki und Benckiser<sup>4)</sup> eine scheinbare Stütze gefunden. Dennoch liegt es

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 3110.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 679, 2277.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVIII, 2526, 3410.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XIX, 305.

meines Erachtens näher, mit R. Schiff<sup>1)</sup> auch auf die mehrfachen Bindungen den Begriff der Lücke, wie er von Kekulé, Erlenmeyer und Fittig gefasst wurde, auszudehnen. Die gleichgewichtsstörende Wirkung dieser Lücken oder intramolekularen Vacuolen wird nicht, wie bei den von Baeyer angenommenen gespannten Affinitätsaxen, eine active, sondern eine mehr passive, gewissermaassen saugende sein<sup>2)</sup>. Unter diesem Gesichtspunkte würde man sich dann den Vorgang der tautomeren Umlagerungen derart zu denken haben, dass in erster Phase das leichtbewegliche Wasserstoffatom nach einer bestehenden Lücke hingedrückt werde, dass hierdurch an dem verlassenen Platze eine neue Lücke auftrete, wodurch dann das Atom die Tendenz erhält, in zweiter Phase seine Bahn in umgekehrter Richtung wieder zurückzulegen. Zu eigentlichen Schwingungen wird es allerdings vielleicht nur bei den Gasmolekülen kommen, während in den anderen Aggregatzuständen in Folge unausgesetzten Zusammentreffens mit anderen Molekülen eine ziemlich unregelmässige Hin- und Herverschiebung resultiren wird.

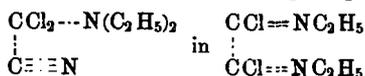
Es wirft sich noch die Frage auf, wie weit die Hypothese sich werde durchführen lassen, und es könnte hier vielleicht der Einwand erhoben werden, dass Atomgruppen, welche in gewissen Verbindungen derselben zu entsprechen scheinen, in anderen Fällen sich als stabil resp. pseudomer, wenn nicht gar thatsächlich isomer, erweisen. Hiergegen ist indessen zu bemerken, dass einerseits die Reactionen zum Auffinden von z. B. Hydroxyl, Imid, Carbonyl doch wohl keine absolute Beweiskraft zu besitzen scheinen, vielmehr unter dem Einfluss der übrigen Atome des Moleküls, der chemischen Influenz, wie Lellmann<sup>3)</sup> sagt, häufig versagen — und dass andererseits auch die Beweglichkeit der betreffenden Atomcomplexe von ähnlichen Be-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 1274.

<sup>2)</sup> So darf man vielleicht in dem von Sandmeyer (diese Berichte XVIII, 1499) beobachteten Uebergang der Phtalonitrilsäure  $C_6H_4$   $\begin{matrix} \nearrow COOH \\ \searrow C \equiv N \end{matrix}$  in

Phtalimid  $C_6H_4$   $\begin{matrix} \nearrow C \equiv O \\ \searrow C \equiv NH \end{matrix}$   $\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow \end{matrix}$ , sowie der durchaus analogen von Wallach

(Ann. Chem. Pharm. 214, 263) constatirten Umlagerung des Körpers



einen innerhalb des molekularen Systems sich documentirenden »horror vacuoli« erblicken.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 2723.

dingungen, wie von der Masse und dem besonderen Bau des Moleküls sehr wohl abhängig sein könne. So scheint es namentlich, als ob in manchen Fällen eine Anhäufung beweglicher Gruppen nothwendig sei, damit die Tautomerie actuell werde.

§ 3. Wenn man die Verbindungen, bei welchen eine Tautomerie anzunehmen ist, der vergleichenden Durchsicht unterwirft, so findet man alsbald, dass die die Erscheinung bedingenden Atomgruppen sich auf zwei Typen zurückführen lassen: den der Triaden oder Perrissaden und den der Dyaden oder Artiaden.

Ersterer ist charakterisirt durch eine Reihe von drei, auch wohl fünf oder sieben, mehrwerthigen Atomen, welche durch eine einfache und eine doppelte, resp. durch abwechselnd einfache und doppelte Bindungen zusammengehalten werden, und zwar in auf einander folgenden Zeitmomenten alteruirend; diesem inneren Bindungswechsel entsprechend, ist ein Wasserstoffatom alternirend an das eine oder das andere der beiden endständigen Atome geknüpft, dergestalt, dass es sich stets in entgegengesetzter Richtung bewegt, wie die sich gleichsam verschiebenden Affinitätslücken. Der Uebersichtlichkeit wegen ist es zweckmässig, die Pentaden und Heptaden als in einem Atom condensirte Triaden aufzufassen.

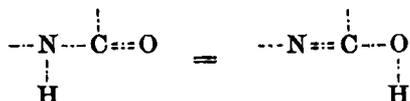
Beim zweiten Typus ist das Wasserstoffatom alternirend an zwei benachbarte mehrwerthige Atome gebunden, und seine Bewegung ist zweifelsohne gleichfalls durch die Wirkung wechselnder Affinitätslücken bedingt.

#### Typus der Triaden.

Eine einfache Triade kann offenbar im allgemeinen als mittleres Element nur entweder Kohlenstoff oder Stickstoff enthalten; hiernach gliedert sich der Typus zunächst in zwei Abtheilungen, welche, je nachdem von den Endgliedern keines, eins oder beide durch Kohlenstoff vertreten sind, zweckmässig weiter in zusammen sechs Classen zerlegt werden.

Zur I. Classe, mit einem einzigen mittelständigen Kohlenstoffatom, gehören vermuthlich vier tautomere Atomgruppen.

Die erste Gruppe:

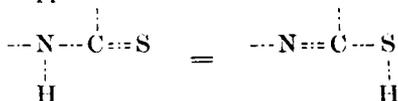


ist die der Amido- resp. Imidoverbindungen im allgemeinen und scheint dieselbe in beiden Phasen auch bei der Cyanursäure, der Benzhydroxam- oder -hydroximsäure Lossen's<sup>1)</sup>, sowie den

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 1189.

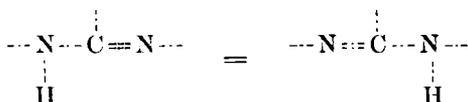
Lactam- oder Lactimderivaten des Pyridins, Chinolins, Indols und Chinoxalins vorzukommen.

Die zweite Gruppe:



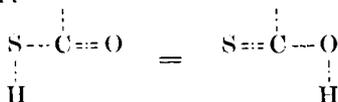
ist die der entsprechenden Thiamidokörper.

Die dritte Gruppe:



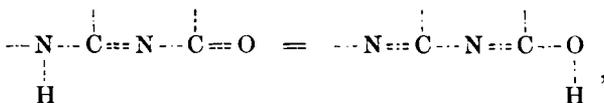
ist für die Amidine bezeichnend und findet sich, wie ich glaube, tautomer auch beim Melamin, den Amidoximen Tiemann's<sup>1)</sup>, den Anhydrobasen, z. B. der *m-p*-Anhydracetdiamidobenzoësäure von Kaiser<sup>2)</sup>, und den Amidochinoxalinen von Bladin<sup>3)</sup>.

Die vierte Gruppe:

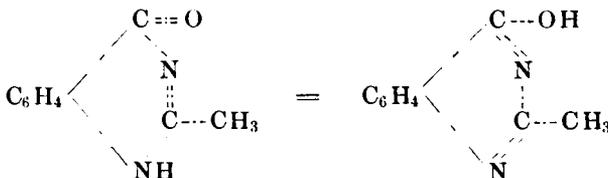


endlich kann möglicherweise in den Thiosäuren angenommen werden, da Klinger<sup>4)</sup> die Existenz der Fleischer'schen  $\beta$ -Thiobenzoësäure sehr zweifelhaft gemacht hat.

Durch Condensation zweier Triaden dieser Klasse entsteht nun die Pentade



welche z. B. in dem Anhydracetanthranilamid von Weddige<sup>5)</sup>



enthalten ist.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 1060.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 2949.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVIII, 666.

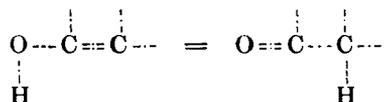
<sup>4)</sup> Diese Berichte XV, 864.

<sup>5)</sup> Journ. f. pr. Chem. [2] XXXI, 124.

Die drei ersten Gruppen dieser Classe treten frei als Cyansäure, Thiocyansäure und Cyanamid auf. In diesen Körpern wäre dann allerdings nicht die einfache Verschiebung einer Affinitäts-lücke, sondern der Wechsel zweier doppelten Bindungen mit einer einfachen und einer dreifachen anzunehmen.

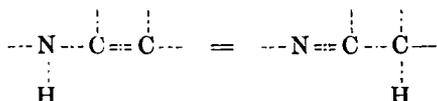
Bei der II. Classe ist neben dem mittleren noch ein endständiges Kohlenstoffatom vorhanden.

Die dahin gehörige Gruppe



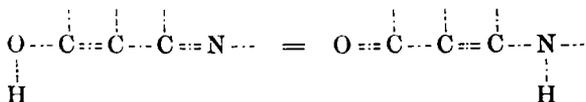
kann allgemein als die der Phenol- und Ketonverbindungen bezeichnet werden. Es scheint hier die Tautomerie, ausser in den Ketonsäuren, namentlich dann einzutreten, wenn sich mehrere solcher Gruppen in einem Molekül vereinigen, wie bei den Chinonhydrürverbindungen und dem Phloroglucin, deren eigenthümliche Doppelnatur durch die neuesten Forschungen des unermüdlichen Baeyer<sup>1)</sup> aufgedeckt wurde.

Durch die Gruppe

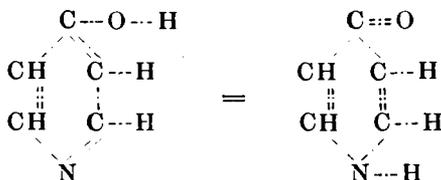


werden die den Phenolen oder tertiären Alkoholen entsprechenden Aminverbindungen, resp. die aus den Ketonen ableitbaren, als »Ketimine« zu bezeichnenden Körper repräsentirt, wie sie in der Amido-, der Anil- und der Uramidoacetessigsäure von Behrend<sup>2)</sup> vorliegen.

Diese beiden Gruppen können sich nun zu der Pentade



condensiren, wie es in den *p*-Pyridonen:

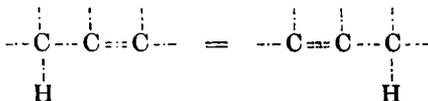


<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 3454; XIX, 159, 428.

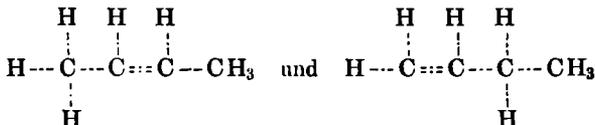
<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 229, 1.

der Fall ist. Wenn bei den analogen Derivaten des Acridins Jourdan<sup>1)</sup> Isomerie nachgewiesen hat, so ist letztere hier wohl durch einen festeren Molekularbau bedingt.

Die III. Classe wird durch die ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe



gebildet, bei welcher indessen die Beweglichkeit in Folge Anhäufung der Kohlenstoffatome sehr herabgedrückt ist, wie aus der Isomerie der Butylene

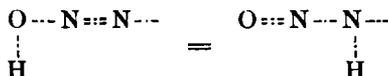


und der Homologen derselben Reihe hervorgeht. Umlagerungen im gewöhnlichen Sinne kommen aber in diesem Complexe häufig vor, nicht nur bei den Kohlenwasserstoffen selbst, sondern auch den Carboxyderivaten derselben, wie in der Gruppe der Croton- und Mesoconsäure.

Unter besonderen Umständen ist jedoch der Kern dieser Gruppe eines alternirenden inneren Bindungswechsels fähig, wie aus alsbald zu Besprechendem hervorgeht.

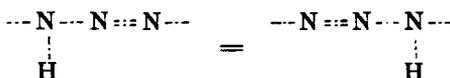
Die IV. Classe enthält, im geraden Gegensatz zur soeben betrachteten, kohlenstofffreie Triaden.

Die erste derselben:



könnte man im Diazobenzolhydrat annehmen, sofern man mit Ost<sup>2)</sup> die Auffassung dieses Körpers auch als Nitrosoanilin zulässt.

Die zweite Triade



liegt vielleicht den Amidodiaziden zu Grunde, wenigstens kann eine derartige Ansicht durch die Untersuchungen von Sarauw<sup>3)</sup> nicht als exact widerlegt gelten.

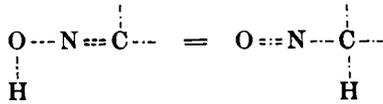
<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 1444.

<sup>2)</sup> von Gorup-Besanez' Lehrb. d. organ. Chem. S. 505.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIV, 2442.

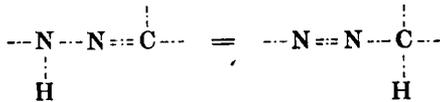
Bei der V. Classe tritt neben das mittelständige Stickstoffatom ein Kohlenstoffatom, so dass die entstehenden Atomcomplexe den entsprechenden der ersten Classe isomer werden.

Die Gruppe

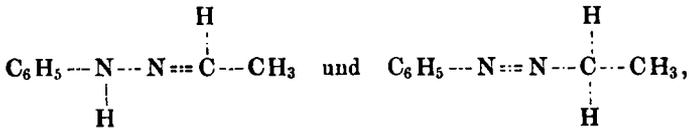


wäre die der Oxime, bezw. Nitrosokörper, welche nach Victor Meyer und Ceresole<sup>1)</sup> allerdings nur in der ersten Form existenzfähig sein sollen.

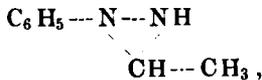
Die Gruppe



würde gewissen Hydrazin- resp. Azoverbindungen entsprechen; indessen scheint diese Gruppe an und für sich Isomerie zu erzeugen, da nach den z. Th. in Gemeinschaft mit Ehrhard veröffentlichten Untersuchungen von E. Fischer<sup>2)</sup> das Aethylidenphenylhydrazin und das Aethylphenylazid,



nicht identisch sind; allerdings könnte, einer späteren Mittheilung Fischer's<sup>3)</sup> zufolge, diese Verschiedenheit auch auf einer ganz abweichenden Constitution:



des Aldehydderivates beruhen, eine Voraussetzung, mit welcher dann aber überhaupt die Parallelität zwischen den vom Hydrazin und vom Hydroxylamin abstammenden Verbindungen in Wegfall kommen würde.

Wenn indessen die Gruppen dieser Classe mit denjenigen der zweiten, eventuell unter Hinzutreten der Kohlenstofftriade der dritten, sich condensiren, so entstehen je vier Pentaden und Heptaden,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 3067.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 190, 136; 199, 328.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 2846.

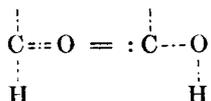


Treadwell'schen Ketins aufzufassen ist. Eine Tautomerie wird in dieser Gruppe ebenso wenig wie bei der dritten Classe vorhanden sein, dagegen der Kern derselben gleichfalls unter besonderen Umständen einen alternirenden Bindungswechsel bethätigen können.

#### Typus der Dyaden.

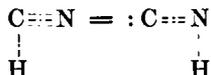
Dieser Typus tritt nicht so häufig in die Erscheinung wie der der Triaden. Er unterscheidet sich von diesem wesentlich noch dadurch, dass er, selbstständig vorkommend, nothwendig mit einem Wechsel der Valenz, also dem Auftreten von Affinitätslücken im engeren Sinne, verknüpft ist. — Je nach der Natur der Elemente hat man auch hier verschiedene Classen resp. Gruppen.

Die Dyade



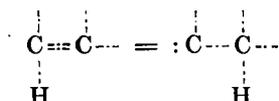
könnte vielleicht in den Aldehyden, unter Berücksichtigung der Resultate von Thomsen's thermochemischen Untersuchungen<sup>1)</sup>, anerkannt werden.

Die Dyade



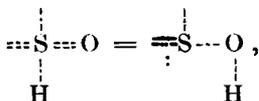
wird durch die Cyanwasserstoffsäure dargestellt.

Der Complex



ist, wohl wieder in Folge der Kohlenstoffanhäufung, zwar isomerer Umlagerungen, nicht aber der Tautomerie fähig; derselbe wird bekanntlich in der Reihe der Fumar- und Maleïnsäure angenommen.

In Analogie mit der Aldehydgruppe enthalten nach den Untersuchungen von Otto und Rössing<sup>2)</sup> die Sulfinssäuren die tautomere Gruppe



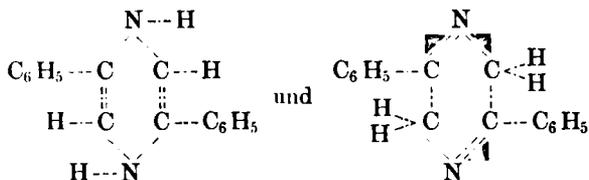
und ähnliche Verhältnisse kommen wahrscheinlich auch bei anorganischen Verbindungen vor.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX (R.), 86.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 2507.

## Gemischte Typen.

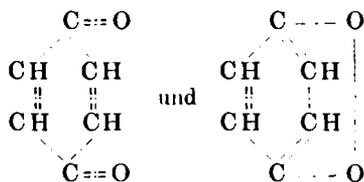
In solchen ringförmig geschlossenen Molekülen, in welchen, wie bei den von Hantzsch<sup>1)</sup> studirten **Hydropyridinderivaten** und dem **Diisoindol**, ein strikter Wechsel zwischen einfachen und doppelten Bindungen nicht stattfindet, kann man jedoch eine Tautomerie von Dyaden ohne Valenzwechsel annehmen. Dieselben finden sich indessen hier mit Triaden condensirt, und es scheint nicht unmöglich, dass je nach den Umständen der Wasserstoff seine Bahn sowohl im Sinne des einen wie des anderen Typus durchlaufe. Zur Verdeutlichung des Gesagten seien die beiden Formeln des Diisoindols:



hier neben einander gesetzt.

§ 4. Während bei den zuletzt besprochenen Verbindungen die Verhältnisse sich zu compliciren scheinen, liegen sie umgekehrt bei denjenigen Molekularringen, in welchen, wie beim Benzol und Pyridin, auf eine monovalente immer eine doppelte Bindung folgt, sehr einfach. Man hat hier überhaupt keinen Ortswechsel eines Wasserstoffatoms, sondern, der ursprünglichen Idee von Kekulé entsprechend, nur einen inneren Bindungswechsel in den Kohlenstoff- resp. Kohlenstoffkernen vom Typus der Triaden. Allerdings halte ich es nicht für ausgeschlossen, dass sich dabei, unter momentanem Verschwinden der Lücken, vorübergehend unbeständige viergliedrige Ringe innerhalb des sechsgliedrigen Moleküls bilden. Die in Parastellung zu einander befindlichen Atome wären dieser Vorstellung zufolge intermittirend mit einander verbunden.

Auch bei der Tautomerie der Chinonverbindungen sprechen sich, wie ein Blick auf die Formeln



zeigt, ganz ähnliche Verhältnisse aus.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 2579.

§ 5. Die sämtlichen bisher betrachteten Umlagerungen kann man also als von dem Vorhandensein von Affinitätslücken bedingt ansehen. Dies ist nicht mehr der Fall bei anderen, welche im allgemeinen durch den gegenseitigen Platzwechsel zwischen einem Wasserstoffatom und einem zweiten Atom resp. Rest charakterisirt sind. Solche Umlagerungen sind immer isomere, oder pseudomere.

Hierher gehört nun offenbar auch die durch Hjelt<sup>1)</sup> ihrer thatsächlich isomeren Natur nach erkannte Beziehung des Phtalaldehyds zum Phtalid, indem bei der Umlagerung an die Stelle eines Wasserstoffatoms ein Aequivalent Sauerstoff tritt.

Von den zahlreichen verwandten Erscheinungen möchte ich noch zwei hervorheben, weil sie von Interesse gerade in Bezug auf die erörterte Hypothese zu sein scheinen: nämlich einmal die von Hofmann entdeckten Umlagerungen in der Reihe der aromatischen Amine, sofern dabei eben der Wasserstoff sich in entgegengesetzter Richtung bewegt wie das Alkyl — eine Mahnung, aus dem Verhalten eines solchen nicht direct auf das des ersteren zu schliessen — sodann die von Kraut, Nencki, Jacobsen, R. Meyer u. A. aufgefundenen, zuletzt in so übersichtlicher Weise von Widman<sup>2)</sup> dargestellten Umlagerungen in den Cumin- und Cymolderivaten, welche deutlich zeigen, wie unter verhältnissmässig geringfügigen Umänderungen in der chemischen Zusammensetzung eines Moleküls Atomverschiebungen bald in der einen, bald in entgegengesetzter Richtung stattfinden können.

Ich habe bei meinen vorstehenden Betrachtungen von einer eingehenderen Discussion des Verhaltens der einzelnen Körperklassen absehen zu müssen geglaubt. Sollten weitere Thatsachen zu Gunsten der vorgeschlagenen Hypothese sprechen, so wird ohnehin eine ausführlichere Behandlung derselben angezeigt sein. Sollten aber andererseits meine Vorstellungen in Bezug auf das bewegliche Gleichgewicht in den Bindungsverhältnissen der chemischen Moleküle sich als zu weit gehend herausstellen, so hoffe ich doch, dass die dargelegten Gesichtspunkte für die Theorie der Atomumlagerungen nicht ganz werthlos seien.

Bonn, den 21. März 1886.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 2879; XIX, 411.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 251.