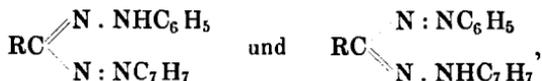


180. H. v. Pechmann: Ueber gemischte Amidine und Tautomerie.

[Aus dem chem. Laborat. d. k. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 4. April.)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> wurde mitgetheilt, dass gemischte Phenyltolylformazyle<sup>2)</sup>:



welche sich durch die relative Stellung der aromatischen Substituenten unterscheiden und nach Entstehung und Formeln verschieden sein sollten, vollkommen identische physikalische und chemische Eigenschaften besitzen. Ich habe damals daran erinnert, dass bei den gemischten Diazoamidoverbindungen, welche mit den Formazylderivaten eine gewisse Analogie in der Structur besitzen, eine ähnliche Erscheinung schon längst bekannt ist, und hinzugefügt, dass gewisse gemischte Amidine ebenfalls kaum Verschiedenheiten in ihren Eigenschaften erkennen lassen. Bezüglich der damals<sup>3)</sup> beschriebenen Benzenylphenyltolylamidine,



ist zu bemerken, dass, wie auch W. Marckwald laut gefälliger Privatmittheilung beobachtet hat, die nach meiner früheren Angabe differirenden Schmelzpunkte fast zusammengehen, wenn statt aus verdünntem Alkohol oder Benzol aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wird. Entgegen der damaligen Annahme lassen sich demnach auch die beiden gemischten Amidine, welche nach ihren Formeln verschieden sein sollten, durch ihre Merkmale nicht unterscheiden. Die Zahl bisher bekannter Analogiefälle ist, wie ich nachträglich hinzufüge, damit noch nicht erschöpft, wie aus folgenden, mir eben gegenwärtigen Beispielen aus der Amidinogruppe hervorgeht.

Die von Wallach beschriebenen Aethenyl-*op*-ditolylamidine,



für welche er zuerst<sup>4)</sup> übereinstimmende, später<sup>5)</sup> um 2—3° differirende Schmelzpunkte angiebt, sind wahrscheinlich identisch. W. Marck-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1679, 1693.

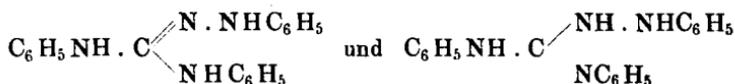
<sup>2)</sup> R = H, COOH, COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N : N.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 1699.

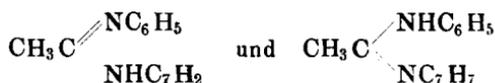
<sup>4)</sup> Ann d. Chem. 124, 209.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 16, 148.

wald und P. Wolff<sup>1)</sup> haben gezeigt, dass es nur ein Diphenylanilguanidin giebt, während die Formeln

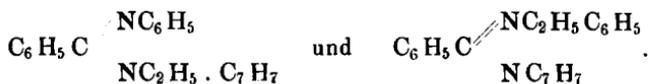


zwei Isomere voraussehen lassen. Ferner hat nach einer Privatmittheilung Marckwald bewiesen, dass die Angaben von Huhn<sup>2)</sup> über die Existenz isomerer gemischter Phenyltolylguanidine unzutreffend sind. Endlich wird im experimentellen Theil dieser Mittheilung ein gemischtes, schon von Wallach erhaltenes Aethylidenphenyltolylamidin besprochen und nachgewiesen, dass es ebenfalls nur in einer Form existirt, während die Formeln



wiederum zwei Isomere verlangen.

In der oben citirten Mittheilung über Formazyilverbindungen wurde auch gezeigt, dass jede der beiden nach Entstehung und Formel verschiedenen, nach Merkmalen aber identischen Verbindungen zwei verschiedene Acetylderivate liefert, welche durch Verseifung wieder in die ursprünglichen identischen Substanzen übergehen. Aehnliche Erscheinungen treten, wie im experimentellen Theil bewiesen wird, bei Amidinen auf. Die Identität der schon erwähnten, nach beiden Formeln zusammengesetzten Benzenylamidine verschwindet, wenn der Imidwasserstoff substituirt wird. Der Nachweis dafür wurde mittels der Aethylderivate geliefert, da die Acetyl- und Benzoylverbindungen weniger geeignet waren. Das nur in einer Form existirende Benzenylphenyltolylamidin liefert zwei isomere Aethylderivate von der Zusammensetzung:



Der Versuch endlich, diese Reaction bei einer Diazoamidverbindung zu verwirklichen, führte zu einem weniger entscheidenden Resultat, indem nur je ein Acetyl- und Benzoylderivat isolirt wurde. Trotzdem machen die Nebenproducte es sehr wahrscheinlich, dass bei der Acylierung der gemischten Diazoamidverbindungen dieselben Vorgänge wie bei den Amidinen u. s. w. stattfinden.

Von der Discussion der Resultate seien die experimentellen Beobachtungen mitgetheilt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3116.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 19, 2404—2412.

*Benzenylphenyl-p-tolylamidin.*

Dieses schon früher<sup>1)</sup> beschriebene Amidin, welchem nach seiner Entstehung die beiden oben angeführten Formeln zukommen können, schmolz aus absolutem Alkohol umkrystallisirt bei 132°, wenn es aus Benzanilid und Toluidin, bei 133°, wenn es aus Benztoluid und Anilin dargestellt war. Nach längerer Zeit nochmals aus Benzol oder verdünntem Alkohol umkrystallisirt, differirten die Schmelzpunkte wieder um 2—3°. Trotzdem ist an der Uebereinstimmung der physikalischen Merkmale der beiden Präparate kaum zu zweifeln, weil sie — wie mir Hr. Marckwald gefälligst mittheilte — auch krystallographisch identisch sind. Ferner besitzen Chlorid und Pikrat übereinstimmende Schmelzpunkte.

## Benzoylderivate.

Da die Acetylderivate keine Neigung zum Krystallisiren zeigten, wurden die Benzoylverbindungen durch Behandlung der Base in ätherischer Lösung mit Benzoylchlorid dargestellt. Die auf beiden Wegen erhaltenen Basen verhielten sich vollkommen gleich und lieferten ein Gemenge zweier Benzoylderivate, welche aus Alkohol — die eine in Prismen, die andere in Nadeln — krystallisiren und so wahrscheinlich zu trennen sind. Die Weiterführung der Untersuchung war überflüssig, weil das Studium der Alkylderivate mittlerweile das gewünschte Resultat ergeben hatte. Es können daher die beiden Benzoylverbindungen nicht näher beschrieben werden. Durch Umkrystallisiren aus Chloroformäther wurden gelbstichige Prismen vom Schmp. 142° erhalten, welche fast rein waren. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aceton, schwer in Aether, Alkohol. Ob sie einen benzoylirten Anilin- oder Toluidinrest enthalten, wird durch Spalten mit Säuren festgestellt werden können.

## Aethylderivate.

Um die bei der Aethylirung des Amidins voraussichtlich gleichzeitig entstehenden und vielleicht schwer trennbaren zwei tertiären Basen



vorher kennen zu lernen, wurden dieselben zuerst aus Benzanilid und Aethyltoluidin, resp. aus Benztoluid und Methylanilin dargestellt.

Benzenyläthyl-*p*-tolylamidphenylimidin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}:\text{NC}_6\text{H}_5 \cdot \text{NC}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_7\text{H}_7$ , 10 g scharfgetrocknetes Benzanilid und 11 g Phosphor-pentachlorid werden auf dem Wasserbad bis zur Beendigung der Salzsäureentwicklung erhitzt und das Phosphoroxychlorid im Vacuum abdestillirt. Die eventuell filtrirte Lösung des Rückstandes in Ligroin

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1699.

wird mit 13 g Monoäthyl-*p*-toluidin versetzt und  $\frac{1}{2}$  Stunde erwärmt. Dann wird abdestillirt und das erstarrende Reactionsproduct mit viel heisser verdünnter Salzsäure (1— $\frac{1}{2}$  L) ausgelaugt. Aus dem erkalteten Filtrat wird durch eine conc. Lösung von 25—30 g Jodkalium das Jodid der neuen Base als bald fest werdendes Harz gefällt. Zur Reinigung wird es aus seiner Lösung in wenig warmem Alkohol durch Aether in Form glänzender, leicht gelbstichig werdender Nadeln abgeschieden. Schmp. 226°. Ausbeute 12 g. Charakteristisch für das Salz ist, dass es in Wasser fast unlöslich, dagegen sehr leicht in Alkohol löslich ist.

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{22}N_2$ , HJ.

Procente: J 28.7.

Gef. » » 28.7.

Die Base, durch Versetzen der alkoholischen Jodidlösung mit alkoholischem Kali gewonnen, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in sechsseitigen Plättchen, aus Aether oder besser aus kochendem Ligroïn in grösseren, flachen, sechsseitigen Prismen. Schmp. 102°.

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{22}N_2$ .

Procente: N 8.9.

Gef. » » 8.9.

Benzenyläthylphenylamid-*p*-tolylimidin,  $C_6H_5C:NC_7H_7NC_2H_5 \cdot C_6H_5$ . Aus 10 g Benztoluid, 10 g Chlorphosphor und 12 g Monoäthylanilin wie das Isomere dargestellt und als Jodid — Ausbeute 12 g — isolirt. Das Jodid ist dem der isomeren Base ausserordentlich ähnlich, Schmelzpunkt ebenfalls 226°.

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{22}N_2$ , HJ.

Procente: J 28.7.

Gef. » » 28.5.

Die Base krystallisirt aus verdünntem Alkohol oder Aether oder heissem Ligroïn in farblosen Prismen. Schmp. 117°. Der Isomeren sonst sehr ähnlich, in Ligroïn etwas schwerer löslich.

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{22}N_2$ .

Procente: N 8.9.

Gef. » » 9.1.

Aethylirung des Benzenylphenyltolylamidins. Je 5 g des auf beiden Wegen dargestellten Amidins wurden mit 25 g Jodäthyl, welches gleichzeitig als Lösungsmittel dienen sollte, eingeschmolzen und 8—10 Stunden im Dampfbad erhitzt. Das feste Reactionsproduct, durch Erwärmen vom überschüssigen Jodäthyl befreit, wurde in heissem Alkohol aufgenommen und mit Aether versetzt. In beiden Fällen schied sich ein nadelförmiges, scheinbar homogenes Jodid aus (6g), dessen Schmelzpunkt zwischen 220 und 230° schwankte. In alkoholischer Lösung mit Kali behandelt lieferten die Jodide bei 86° schmelzende Basen, welche nach dem Umkrystallisiren aus Ligroïn unter dem Mikroskop leicht die charakteristischen Formen

der beiden vorher beschriebenen äthylirten Basen nebeneinander erkennen liessen. Das Gemenge gab stimmende Zahlen:

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{22}N_2$ .

Procente: N 8.9.

Gef. » » 8.9.

Eine aus annähernd gleichen Antheilen bestehende Mischung der bei  $102^\circ$  und  $117^\circ$  schmelzenden Basen zeigte ebenfalls den Schmp.  $86^\circ$ .

Aus diesen Beobachtungen folgt zur Genüge, dass bei der Aethylierung der reinen Amidinbase die beiden möglichen Alkylderivate in ungefähr gleichen Mengen gleichzeitig entstehen, so dass von deren Trennung Umgang genommen werden konnte.

*Aethenylphenyl-p-tolylamidin.*

Lässt man entweder Thiacetanilid auf salzsaures *p*-Toluidin oder *p*-Thiacettoluid auf salzsaures Anilin einwirken, so erhält man das nämliche Aethenylphenyltolylamidin, neben etwas Diphenyl-, resp. Ditolylamidin<sup>1)</sup>. Es geht daraus hervor, dass nur ein Aethenylphenyltolylamidin existirt, denn sonst hätten zwei isomere Basen mit den Formeln:



entstehen müssen. Die Verbindung ist schon von Wallach<sup>2)</sup> aus Acetanilid, Chlorphosphor und Toluidin dargestellt worden.

Die Thiamide wurden nach der Vorschrift von Jacobsen<sup>3)</sup> gewonnen. 162 g Acetanilid und 100 g Phosphorpentasulfid lieferten 82 g reines Thiacetanilid, d. i. 50 pCt. der Theorie. 180 g *p*-Acetoluid und 100 g Schwefelphosphor gaben 60 Thiotoluid, d. i. 30 pCt. der Theorie.

Darstellung des Amidins. 1. 80 g reines Thiacetanilid und 76 g salzsaures *p*-Toluidin wurden unter Umrühren im Oelbad auf  $120$ – $130^\circ$  erhitzt, bis nach ca. 9 Stunden eine Probe der Schmelze kein oder nur wenig Thiamid an Natronlauge abgab. Die Schmelze wird dreimal mit Wasser ausgekocht und aus dem Filtrat die Base durch Soda gefällt. Gewicht 74 g. Die Rohbase wird zur Reinigung zuerst zweimal aus ihrer alkoholischen Lösung durch viel Wasser ausgespritzt und dann durch Umkrystallisiren aus Aether-Ligroin in einen zuerst ausfallenden schwerer löslichen Theil, welcher ungefähr zwischen  $88$  und  $93^\circ$  schmilzt, und eine bei  $81$ – $83^\circ$  schmelzende, etwas leichter lösliche Portion geschieden. Letztere dient zur Gewinnung der reinen Base, ersterer kann durch wiederholtes Umkry-

<sup>1)</sup> Vielleicht ist es zweckmässiger, unter Zusatz von Bleioxyd in alkoholischer Lösung zu operiren.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 214, 204, 207.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 19, 1071.

stallisiren aus Aether-Ligroin zum Theil in das gemischte und das Diphenylamidin, Schmp. 133°, zerlegt werden. Ausbeute 40 g reines gemischtes Amidin.

2. Nach demselben Verfahren lieferten 60 g reines *p*-Thiacetoluid und 46 g salzsaures Anilin bei 140° verschmolzen 52 g Rohbase, welche wie vorstehend beschrieben weiter verarbeitet wurde.

Das Aethenylphenyltolylamidin scheidet sich aus der Lösung in Aether-Ligroin in derben vierkantigen Säulen, bei sehr langsamer Krystallisation manchmal in viereckigen Tafeln ab, welche constant bei 82—83° schmelzen. Durch geringfügige Mengen anderer Amidine verunreinigt, fällt der Schmelzpunkt um mehrere Grade; möglicherweise hatte Wallach, dessen Base bei 76° schmolz, ein solches Präparat in Händen.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{16}N_2$ .

Procente: C 80.4, H 7.1, N 12.5,

Gef. » » 80.0, » 7.2, » 12.4, 12.5.

Pikrat. Gelbe Nadeln, welche bei 146° und bei 147° schmolzen.

#### Benzoylderivate.

Lässt man zu der ätherischen Lösung des Amidins die berechnete Menge Benzoylchlorid tropfen, so fällt ein über Nacht krystallisirendes Harz aus — ein Gemenge der salzsauren Base und ihrer Benzoylverbindung. Nachdem durch warmes Wasser das salzsaure Salz entfernt ist, wird aus Aether-Ligroin oder Chloroform-Ligroin, nachher aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so kugelige, aus Nadelchen bestehende Aggregate vom Schmp. 96—97°. Zweifellos bestehen sie aus einem Gemenge der beiden möglichen, isomeren Benzoylverbindungen, denn bei der Spaltung durch 15 Minuten langes Erhitzen mit concentrirter Salzsäure waren sowohl Benzanilid als Benztoluid entstanden. Die Analyse des Gemenges gab das erwartete Resultat:

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{20}N_2O$ .

Procente: N 8.5.

Gef. » » 8.6.

#### Diazoamidobenzoltoluol.

Bei der Analogie der gemischten Amidine und Formazylverbindungen mit den gemischten Diazoamidokörpern ist zu erwarten, dass diese durch Vertretung des Imidwasserstoffes durch Säureradicale ebenfalls zwei stellungsisomere Substitutionsproducte liefern. Obwohl nun aus Diazoamidobenzoltoluol weder durch Acetyliren noch durch Benzoyliren mehr als ein Säurederivat gewonnen werden konnte, so sprechen doch andere Anzeichen dafür, dass thatsächlich zwei Isomere entstehen.

Benzoldiazo-*p*-acettoluid,  $C_6H_5N:N.N.COCH_3.C_7H_7$ .

Diazoamidobenzoltoluol — sowohl aus Diazobenzol und Toluidin, als aus Diazotoluol und Anilin dargestellt — lieferte, nach der Heuslerschen<sup>1)</sup> Methode acetyliert, nur obige Acetylverbindung. Aus 70 g Diazoamidoverbindung, in 115 g Aether und 33 g Essigsäureanhydrid, waren nach 10tägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur nur 10 g Acetylverbindung auskrystallisirt. Durch Modification der Versuchsbedingungen konnte die unbefriedigende Ausbeute nicht verbessert werden. Auch aus den Mutterlaugen waren erhebliche Mengen nicht mehr zu gewinnen. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb ein dunkler Syrup, aus welchem neben Acettoluid auch Acetanilid zu isoliren war — wohl ein Anzeichen dafür, dass auch das vergebens gesuchte isomere Acetylderivat entstanden war.

Farblose Prismen aus Aether. Schmp. 140°. In den organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{15}N_3O$ .

Procente: N 16.6.  
Gef. » » 16.6.

Die Verbindung ist kein Gemenge isomerer Acetylderivate, weil sie bei der Spaltung durch Säuren oder nach Heusler durch kochenden Alkohol nur Acettoluid, Schmp. 147°, liefert. Die Abwesenheit von Acetanilid folgt aus dem Verhalten der Lösung in concentrirter Schwefelsäure gegen festes Dichromat (Tafel), wodurch keine Farbreaktion hervorgerufen wurde. — Durch Erwärmen mit alkoholischem Kali tritt sofort Verseifung zu Diazoamidobenzoltoluol ein, welches aus Lignoïn umkrystallisirt bei 89° schmilzt. Ich habe diesen Schmelzpunkt schon häufiger beobachtet, während Noelting und Binder 85° angeben.

Benzoldiazo-*p*-benztoluid,  $C_6H_5N:N.N.CO C_6H_5.C_7H_7$ .

Die Benzoylirung wurde nach dem auch von Beckh und Tafel<sup>2)</sup> erprobten Verfahren ausgeführt. Der Diazoamidokörper wurde in der zehnfachen Menge Aether mit überschüssigem Natriumdraht zuerst kalt, dann warm digerirt. Nach dem Aufhören der Wasserstoffentwicklung wurde vom Metall abgegossen und mit Benzoylchlorid versetzt bis die dunkelrothe Lösung eben in Gelb umschlug. Aus dem Filtrat vom Kochsalz krystallisirt nach dem Einstellen in eine Kältemischung obige Benzoylverbindung als weisse Krystallmasse aus, welche aus Benzol-Lignoïn umkrystallisirt wird. Ausbeute gut. Farblose Nadelchen, Schmp. 124–125°. In den meisten Solventien schwer löslich.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{17}N_3O$ .

Procente: N 13.3.  
Gef. » » 13.2, 13.1.

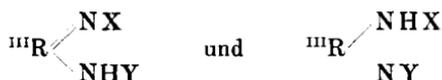
<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 4157.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 2315.

Die 1. Analyse bezieht sich auf ein aus Diazobenzol und Toluidin, die 2. auf ein aus Diazotoluol und Anilin dargestelltes Präparat. Die in der Ueberschrift angegebene Formel folgt aus der Spaltung der Verbindung in Diazobenzol und Benztoluid, Schmp. 156°. Die Abwesenheit von Benzanilid ist durch das Ausbleiben der Tafel'schen Reaction bewiesen.

Trotz allen Suchens konnte das isomere Benzoylderivat  $C_7H_7N:N.N.CO C_6H_5.C_6H_5$  nicht aufgefunden werden. Seine gleichzeitige Entstehung wird aber dadurch sehr wahrscheinlich gemacht, dass aus den Mutterlaugen neben Benztoluid auch nicht unerhebliche Mengen Benzanilid (Schmp. 158° und intensive Tafel'sche Reaction) isolirt werden konnten.

Vorstehende Beobachtungen lassen sich in dem Satz zusammenfassen, dass Verbindungspaare vom allgemeinen Typus

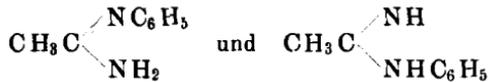


übereinstimmende physikalische und chemische Eigenschaften besitzen, und daher durch dieselben nicht unterschieden werden können. Sie existiren demnach thatsächlich nur in einer Form, obwohl die verschiedenen Bildungsweisen und obige Formeln je zwei Verbindungen erwarten lassen. Experimentell wurde dies festgestellt für  $R = N$  (Diazoamidoverbindungen),  $= CH$  (Amidine),  $= N:CH.N$  (Formazylkörper);  $X$  und  $Y$  repräsentiren einwerthige Radicale, in den beobachteten Fällen meist aromatische Kohlenwasserstoffreste.

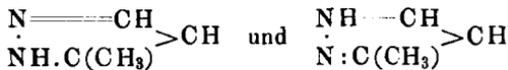
Nachdem die Erscheinung in so zahlreichen Beispielen festgestellt wurde, kann die früher speciell für die gemischten Formazylverbindungen in Erwägung gezogene Möglichkeit, dass dieselben trotz der Identität ihrer Eigenschaften isomer seien, nicht mehr in Betracht kommen — eine Auffassung, welche auch nicht einsehen liess, warum durch Substitution des Imidwasserstoffes je zwei Verbindungen von ausgeprägter Verschiedenheit entstehen sollten. Man wird vielmehr zu der Annahme gedrängt, dass jene Verbindungen thatsächlich identisch sind<sup>1)</sup>. Voraussichtlich ist diese Erscheinung nicht auf die angeführten Fälle beschränkt.  $\text{III R}$  wird auch andere als die angeführten Formen annehmen können, wie z. B.  $.NH.N:$ ,  $.NH.CH:$  oder  $:N.CH_2.$ ,  $:N:CH.CH:$  u. a., was der Kürze halber nicht im Einzelnen ausgeführt werden soll.  $X$  und  $Y$  repräsentiren in den bisher beobachteten Fällen Radicale, welche sich in ihren chemischen Eigenschaften nahe stehen. Ob die Regel ihre Gültigkeit behält, wenn  $X$  und  $Y$  sehr verschieden werden, ist a priori nicht wahrscheinlich.

<sup>1)</sup> Vergl. Marckwald und Wolff, diese Berichte 25, 3116.

Zwar widersprechen z. B. für den Fall  $X = C_6H_5$  und  $Y = H$  die in der Literatur vorliegenden Angaben über die Amidine von den Formeln:



nicht der Möglichkeit, dass diese identisch sind, jedoch kann die Frage nur durch das Experiment entschieden werden. Ich erwähne, dass die allgemeine Formel auch die von Knorr<sup>1)</sup> beobachtete Identität von 3- und 5-Methylpyrazol



errathen lässt. Dass aber z. B. auch 3- und 5-Phenylpyrazol identisch sind, kann ohne Weiteres nicht daraus geschlossen werden. Knorr<sup>2)</sup> spricht sich lediglich aus Analogiegründen für die Identität aus, nach Versuchen von E. Buchner<sup>3)</sup> und v. Rothenburg<sup>4)</sup> ist es aber wahrscheinlicher, dass sie verschieden sind<sup>5)</sup>.

Nach den herrschenden Anschauungen sind jene Verbindungen, welche nur in einer Form existiren, obgleich ihre Formeln zwei Isomere erwarten lassen, am einfachsten als tautomere zu betrachten. Die Tautomerie dieser Substanzen unterscheidet sich nun von der Tautomerie anderer Körperklassen, wie mir scheint, in einem wesentlichen Punkt.

Die zwei Formen, in welchen tautomere Verbindungen, wie z. B. die Cyansäure, die Lactame und Lactime u. a. reagiren können, gehören — wie in manchen Fällen auch die Namen andeuten — ganz verschiedenen Körperklassen an und führen durch Substitution des die Tautomerie bedingenden Wasserstoffatoms auch wieder zu Derivaten, welche in verschiedene Körperklassen fallen. Diese Art der Tautomerie herrscht, um noch einige weitere Beispiele herauszugreifen, bei der Blausäure, indem sie als Nitril oder Imid, dem Acetessigester, welcher als Keton oder Hydroxylverbindung functioniren kann, den Azokörpern und Hydrazonen, Diazo- und Isodiazoverbindungen, den Sulfoharnstoffen u. s. w. Auf Grund der verschiedenen Functionen der beiden tautomeren Formen lässt sich bei dieser Art der Tautomerie — für welche ich die Bezeichnung functionelle Tautomerie vorschlage — bekanntlich in manchen Fällen mit grosser Wahrscheinlichkeit bestimmen, nach welcher der beiden möglichen Formeln die Substanz in freiem Zustand zusammengesetzt ist.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 279, 188.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 279, 254.

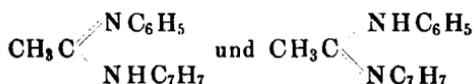
<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 3247.

<sup>4)</sup> Journ. für prakt. Chem. 51, 157.

<sup>5)</sup> Nach einer während des Druckes obiger Zeilen erschienenen Mittheilung von Knorr, diese Berichte 28, 688, sind indessen die Beobachtungen von v. Rothenburg falsch.

Anders bei der zweiten Gruppe von Tautomeriefällen, welche man als virtuelle Tautomerie bezeichnen könnte. Hierher gehören die gemischten Diazoamidverbindungen, die Amidine, die Formazykörper, das Knorr'sche Methylpyrazol u. a. Die beiden Formen, in welchen diese Verbindungen auftreten können, gehören in die nämliche Körperklasse — wie z. B. die Formeln  $\text{XN:N.NHY}$  und  $\text{XNH.N:NY}$  ohne Weiteres ersichtlich machen — und functioniren daher auch identisch. Deshalb ist es in diesen Fällen der Tautomerie unmöglich, die Struktur der freien Verbindung zu bestimmen und beide Formeln sind absolut gleichwerthig, was indessen, wie schon einmal betont, möglicherweise nur für den Fall gilt, dass X und Y chemisch ähnlich functioniren.

Während das Verhalten functionell tautomerer Verbindungen — bei welchen die Tautomerie bekanntlich in Isomerie übergehen kann — durch die gebräuchlichen Formeln genügend interpretirt wird, lassen uns dieselben bei der virtuellen Tautomerie im Stich, denn sie erwecken Vorstellungen, welche durch die Beobachtung nicht bestätigt werden. Die beiden Amidine z. B.



sollen nach diesen Formeln verschieden sein, thatsächlich sind sie aber identisch. Daher können jene Formeln unmöglich als die Sinnbilder dieser Körper — und vieler Amidine überhaupt — gelten. Zu dem analogen Schluss gelangt man für alle übrigen virtuell tautomeren Verbindungen.

Zur Erklärung hat man die Wahl zwischen zwei Möglichkeiten.

Sollen die üblichen Anschauungen über die Atomverkettung nicht modificirt werden, so kann die virtuelle Tautomerie einfach durch die Annahme erklärt werden, dass virtuell tautomere Verbindungen nur in gewissermaassen racemischen Formen existiren, welche durch Vereinigung je zweier Moleküle, der den beiden desmotropen Formeln entsprechenden Isomeren entstanden sind. Eine Schwierigkeit dieser Anschauung liegt in dem dann nothwendigen Schluss, dass die racemischen Formen bei der Substitution des Wasserstoffes immer in ihre Componenten zerfallen sollen.

Andere Hypothesen zur Erklärung der Tautomerie geben bekanntlich die Anschauung einer durchweg festen Atomverkettung preis. Zur Erklärung der functionellen Tautomerie sind, wie schon angedeutet, solche Versuche nicht nothwendig, weil die üblichen Formeln Alles erklären. Die virtuelle Tautomerie drängt aber, wenn man die Theorie der racemischen Formen nicht annehmen will, zu Anschauungen, wie sie Laar in seiner Hypothese von den »wechselnden Bindungen« entwickelt und Knorr zur Erklärung des von ihm in der

Pyrazolreihe beobachteten Falles virtueller Tautomerie vertheidigt hat. Mit denselben decken sich die kürzlich von Claus<sup>1)</sup> vorgeschlagenen Formeln mit central gebundenem Wasserstoffatom insofern, als der Wasserstoff bei den letzteren ebensowenig wirklich gebunden erscheint wie in den Oscillationsformeln von Laar. Die weitere Discussion dieser und anderer Hypothesen, so etwa der Annahme eines unter Umständen dreiwertbig auftretenden Wasserstoffatoms, dürfte ohne breitere experimentelle Basis zunächst ohne praktischen Werth sein.

Auch bei der vorstehenden Arbeit hatte ich mich der wirkungsvollen Unterstützung des Herrn Dr. A. Loose zu erfreuen, welchem ich dafür meinen besten Dank ausspreche.

---

### 181. Otto Fischer und Gustav Fischer: Ueber *p*-Aminobenzylalkohol. II.

(Eingegangen am 29. März.)

Wir haben seinerzeit<sup>2)</sup> über die Reduction von *p*-Nitrobenzylacetat mit Zinnchlorür und Salzsäure eine Untersuchung angestellt und dabei durch Entzinnen mit Schwefelwasserstoff eine Aminoverbindung erhalten, welche wir nach der Analyse verschiedener Derivate als Aminobenzylalkohol angesprochen haben. Es kam nur bei den damaligen Versuchen hauptsächlich darauf an, festzustellen, ob diese Substanz, als das einfachste *p*-Aminocarinol, sich den Triphenylmethancarbinolen analog verhalte. Wir fanden, dass das salzsaure Salz beim Trocknen gelb wurde und dabei einen geringen Gewichtsverlust durch Wasserabgabe erlitt, nie aber fand sich dieser Verlust einem Molekül  $H_2O$  entsprechend.

Bei Gelegenheit von Untersuchungen, welche theils auf Veranlassung von Kalle & Co. in deren Laboratorium in Biebrich, theils in Erlangen ausgeführt wurden, hat sich überraschender Weise herausgestellt, dass der von uns früher beschriebene, bei  $95^{\circ}$  schmelzende angebliche *p*-Aminobenzylalkohol der Hauptsache nach aus Di-*p*-Aminobenzylsulfid besteht. Da dieses Product in der procentischen Zusammensetzung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff sich fast gar nicht von der des Aminobenzylalkohols unterscheidet und auch dasselbe Verhältniss bezüglich der Analysen derjenigen Derivate obwaltet, welche wir früher beschrieben haben, so wurde der Schwefelgehalt der Substanz anfangs übersehen. Erst dann, als Versuche angestellt wurden, den Aminobenzylalkohol aus Nitrobenzylalkohol

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. 51, 338.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 724.