

520. Conrad Laar: Bemerkungen über tautomere Atomgruppen.

(Eingegangen am 14. August 1901.)

In dem im Juni dieses Jahres erschienenen Heft 8 dieser Berichte¹⁾ veröffentlicht D. Vorländer eine Abhandlung über »Constitutionsformeln der Säuren«, in der er den Satz aufstellt, dass im Allgemeinen organische wie auch die meisten anorganischen Säuren die Combination H.E.E:E, oder auch H.E.E:E und H.E:E:E (wo E irgend ein negatives Element oder einen solchen Rest von entsprechender Werthigkeit bedeutet) enthalten. Er verweist dabei auf eine von Claisen²⁾ gelegentlich seiner Untersuchungen über die Oxy-methylenverbindungen gemachte Bemerkung, sowie auf die von Thiele in seiner Abhandlung über die Theorie der ungesättigten und aromatischen Verbindungen³⁾ mitgetheilten Betrachtungen über den Einfluss von Doppelbindungen auf benachbarte Wasserstoffatome. Hier heisst es unter Anderem, dass die Wasserstoffatome in den durch H.R.R:R auszudrückenden Gruppierungen allgemein an Beweglichkeit gewonnen haben. Ich möchte mir zu diesen Sätzen von Vorländer und von Thiele die Bemerkung erlauben, dass die genannten Combinationen identisch sind mit den von mir schon vor anderthalb Jahrzehnten⁴⁾ als für die Mehrzahl der tautomeren Verbindungen charakteristisch erkannten »Triaden«. Die These von Vorländer bildet denn auch gewissermaassen das Gegenstück zu den Entwicklungen von Hantzsch⁵⁾ über »Ionisations-Isomerie« und im Besonderen über die Beziehungen zwischen echten Säuren und Pseudosäuren.

Das in der Triade enthaltene, in sich mehrfach gebundene oder ungesättigte Atompaar bezeichnet Vorländer, in Verallgemeinerung der üblich gewordenen Auffassung, wonach demselben ein negativer Charakter zukommt⁶⁾, als »reactive Gruppe«. Ich habe mir die doppelte Bindung darin, in Anlehnung an eine ältere Ausdrucksweise, als »Lücke«, als eine gleichsam saugende, intramolekulare Vacuole, vorgestellt, und es scheint mir, dass diese Ansicht durch die oben erwähnte, auf Naumann's Betrachtungen über mehrwerthige Bindung⁷⁾ zurückgehende Partialvalenzen-Theorie von Thiele, besonders in der Deutung, die ihr Knoevenagel⁸⁾ gegeben hat, zu erneuter Geltung gekommen ist.

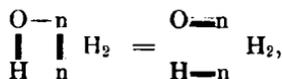
In einer der vorbesprochenen sich unmittelbar anschliessenden Abhandlung⁹⁾ zieht Vorländer dann eine Parallele zwischen der

¹⁾ S. 1632. ²⁾ Ann. d. Chem. 297, 14 [1897].³⁾ Ann. d. Chem. 306, 87 [1899]. ⁴⁾ Diese Berichte 19, 730 [1886].⁵⁾ Diese Berichte 32, 575 [1899].⁶⁾ Vgl. Henrich, diese Berichte 33, 1435 [1900].⁷⁾ Diese Berichte 23, 477 [1890]. ⁸⁾ Ann. d. Chem. 311, 218 [1900].⁹⁾ Diese Berichte 34, 1637 [1901].

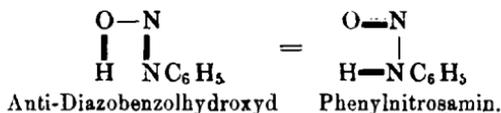
»reactiven Gruppe« und dem dreiwertigen, ebenfalls ungesättigten Amin-Stickstoff. Diese Nebeneinanderstellung war mir besonders interessant. Um nämlich die für die tautomeren Verbindungen mit wechselnder Valenz charakteristischen »Dyaden« mit den triadischen Ketten bezüglich der Quantität des Bindungswechsels, der bei der Umlagerung stattfindet, vergleichen zu können, hatte ich mir, in Annäherung an eine von Iljinski¹⁾ ausgesprochene Idee, die Hilfsvorstellung gebildet, dass beim dreiwertigen Stickstoffatom, und ähnlich beim zweiwertig gedachten Kohlenstoffatom etc., eine Art innere Doppelbindung, oder auch Ringbindung, zwischen zwei Bindungspunkten des Atoms vorhanden sei. Die tautomeren Dyaden des Hydroxylamins (Aminoxyds):



— wo die beim Uebergang der »trivalenten« Form in die »plivalenten« Form in Wirkung tretende innere Bindung durch einen in sich zurückgebogenen Valenzstrich bezeichnet ist —, erscheinen dann unter dem Bilde



ganz analog den Triaden



Diese Formeln, in denen die sich ändernden Bindungen durch stärkere Striche hervorgehoben sind, lassen erkennen, dass die Wasserstoffwanderung sowohl an der dyadischen wie an der triadischen Kette mit zweifachem Bindungswechsel verknüpft ist.

Die Quantität des Bindungswechsels ist bei Betrachtungen über Atomverschiebungen von grösster Bedeutung. Schon vor 20 Jahren hat van't Hoff²⁾ darauf hingewiesen. Ich selbst habe die Zahl der veränderten Bindungen, zusammen mit dem Gleichbleiben oder Wechsel der Valenz, als Eintheilungsprincip für die erste Gruppierung der einzelnen Typen in einem allgemeinen *System der Structurisomerie-Formen* benutzt, über das ich bereits vor längerer Zeit in den Sitzungsberichten der Niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heil-

¹⁾ Chem. Centralbl. 68, II, 691 [1897].

²⁾ Ansichten über die organische Chemie 2, 256, 258 [1881].

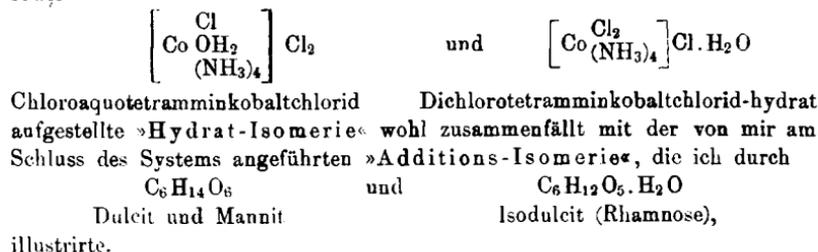
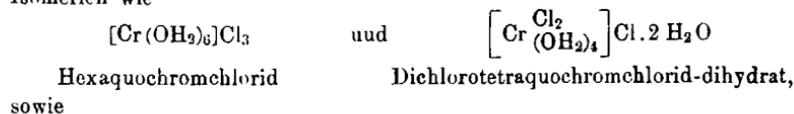
Kunde¹⁾ eine vorläufige Mittheilung gemacht habe²⁾. Anderer Arbeiten wegen bin ich erst neuerdings dazu gekommen, mich wieder eingehender mit dem Gegenstand zu beschäftigen, und ich hoffe, über das inzwischen noch weiter ausgebaut System demnächst in einer den Fachgenossen allgemeiner zugänglichen Zeitschrift eine ausführlichere Darlegung bringen zu können. Es war meine Absicht, dieser einige kurze Bemerkungen über die gegenseitige Beziehung verschiedener Erscheinungsformen der Tautomerie hinzuzufügen; da sich nun aber einmal die Gelegenheit bietet, möchte ich dieselben gleich hier anschliessen³⁾.

Die erste Art der Tautomerie würde die der ohne Wasserstoffwanderung vor sich gehenden Oscillationen in dem Benzolkern und analogen Ringgebilden sein. Sie ist von Brühl⁴⁾ als »Phasotropie« abgetrennt worden. Wie ich schon früher angedeutet habe, kann man die betreffenden Atomgruppen als durch cyclische Condensation dreier Triadenketten gebildet auffassen. In meiner eben erwähnten Mittheilung über die Formen der Structur-Isomerie habe ich diesen Typus indessen etwa in der folgenden Weise von dem der

¹⁾ Jahrgang 1893, 39.

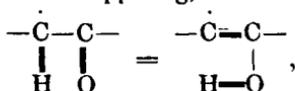
³⁾ Referate darüber sind im Chem. Centralbl. 65, I, 406 [1894] und im Jahrb. d. Chem. 3, 121 [f. 1893] erschienen. Der verdienstvolle Referent für die organische Chemie im Jahrb., C. A. Bischoff, setzt, nachdem er noch die motochemische Hypothese von Molinari besprochen hat, die Bemerkung hinzu: »Wir müssen uns mit dem Hinweis auf die Ideen von Laar und Molinari begnügen, die vielleicht einmal in irgend einer Weise der Prüfung durch das Experiment zugänglich gemacht werden können.« Dieser Nachsatz ist, soweit er meine Arbeit anbetrifft, wohl missverständlich; denn sie ist im Wesentlichen nichts Anderes als eine Zusammenstellung.

²⁾ Beiläufig sei noch erwähnt, dass die von Werner und Gubser, ebenfalls im 8. Heft des laufenden Jahrganges dieser Berichte (S. 1589), für Isomeren wie



⁴⁾ Diese Berichte 27, 2396 [1894]; Journ. f. prakt. Chem. [2] 50, 218 [1894].

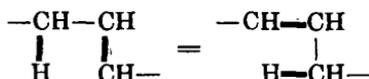
Triaden abgeleitet. Denkt man sich in einer Wasserstoff-Triade, am einfachsten der Keto-Enol-Gruppierung,



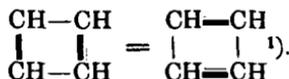
den wandernden Wasserstoff durch ein zweiwerthiges Atom oder einen zweiwerthigen Rest ersetzt, so erhält man den Orthochinoïd-Typus:



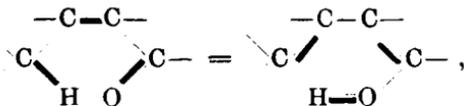
Denkt man sich ähnlich in der Kohlenwasserstoff-Triade



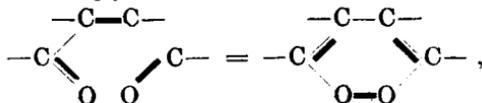
an Stelle des einwerthigen »Wanderatoms« ein dreiwerthiges oder zur Dreiwerthigkeit abgesättigtes »Wendeatom«, so resultirt der phasotrope Typus:



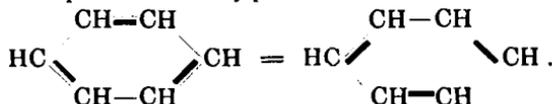
Diese sämmtlichen Paare sind, wie ersichtlich, solche mit zweifachem Bindungswechsel. Durch Condensation mit einer zweiten Triade, oder, wie man sich auch vorstellen kann, Substitution einer solchen an Stelle des mittleren Atoms (Wendeatoms) der ursprünglichen Triadenkette²⁾, entstehen daraus die Formen mit dreifachem Bindungswechsel, die »Pentaden«:



der Parachinoïd-Typus:



und der phasotrope Benzol-Typus:



¹⁾ Die Wander-Atome oder -Gruppen und Wende-Atome oder -Gruppen habe ich früher als »Planetome« zusammengefasst.

²⁾ Vgl. das Referat von Bourgeois, Bull. soc. chim. [2] 46, 311 [1886].

Die chinoïden Verbindungen rechne ich mit unter die »phasotropen«. Dass die doppelte Auffassung derselben als Diketone und als Superoxyde durch die neue Theorie der Partialvalenzen unterstützt wird, hat unlängst v. Baeyer¹⁾ bemerkt, wenigstens darf man seine Aeusserung wohl so deuten. W. Wislicenus fasst übrigens in seinem Vortrag »über Tautomerie«²⁾ den Begriff der »Chinon-tautomerie« meines Erachtens nicht systematisch begrenzt genug auf.

Eine zweite Erscheinungsform der Tautomerie, die mit der Phasotropie als Tautomerie im engeren Sinne zusammenzufassen ist, weil bei ihr, meiner ursprünglichen Annahme entsprechend, Wasserstoff-Oscillationen, und zwar nicht nur im flüssigen, sondern auch im festen Zustande, angenommen werden, hat v. Pechmann³⁾ als *virtuelle Tautomerie* bezeichnet. Er ist der Ansicht, dass dieselbe bei Verbindungen mit symmetrischen Triaden oder Pentaden, die in den beiden Constellationen gleichartige Function haben, aufträte, also bei Amidinen, Amidodiaziden und analogen Körpern⁴⁾.

In Gegensatz zur virtuellen Tautomerie bringt v. Pechmann eine »functionelle« Tautomerie. Ich möchte, da ich vorläufig daran festhalte, dass Erstere auch bei Verbindungen mit unsymmetrischen Triaden, die in den beiden Lagen ungleich fungiren, vorkommt, vielmehr neben die virtuelle die »reale« oder »fixirbare« Tautomerie stellen. Diese dritte Erscheinungsform wäre dann identisch mit der »Desmotropie«, oder, für den flüssigen Zustand, mit der »Allelotropie« von Knorr⁵⁾, sowie der »reciproken Isomerie« von Schaum⁶⁾.

Als eine vierte Erscheinungsform der Tautomerie würde endlich die *Pseudomerie* anzusehen sein. Diesen Ausdruck habe ich 1886, in demselben Aufsätze, in dem ich die Triaden und Dyaden behandelte, auf Grund und zur Verallgemeinerung der Baeyer'schen Annahme der Pseudoförmern aus der Indigogruppe⁷⁾ zuerst allerdings so eingeföhrt, dass ich sagte: »der Hypothese der Tautomerie steht die der »Pseudomerie« entgegen.« Seitdem hat sich aber die Kenntniss der hier in Frage kommenden Verbindungen sehr erweitert, und es hat sich gezeigt, dass die Verhältnisse verwickelter und verschiedenartiger liegen als ursprünglich angenommen wurde. Deshalb scheint es jetzt richtiger, den Ausführungen von Knorr entsprechend, die Pseudo-

1) Diese Berichte 33, Sonderheft, LXIII [1900]. 2) Stuttgart 1897.

3) Diese Berichte 28, 876, 2362 [1895].

4) Vergl. Marckwald, Ann. d. Chem. 286, 343 [1895].

5) Ann. d. Chem. 306, 336, 344 [1899].

6) »Die Arten der Isomerie«, Habilitationsschrift, Marburg 1897.

7) Diese Berichte 16, 2158 [1883].

merie als einen Grenzfall von Allelotropie zu betrachten. Uebrigens hat sie schon Claisen¹⁾ durch die »relative« Pseudomerie mit der Desmotropie verknüpft und dann gemeinschaftlich mit Wislicenus²⁾ für die Zusammenfassung von absoluter und relativer Pseudomerie den Ausdruck »Tropomerie« vorgeschlagen. Auch bemerkt Michael³⁾, dass die einem unter »Merotropie« gebildeten Derivat analog constituirt gedachte Wasserstoffverbindung mit der stabilen Wasserstoffverbindung tautomer sei.

Den vorstehenden Erörterungen zufolge würde der Ausdruck »Tautomerie« in einer gegen die ursprüngliche etwas modificirten Bedeutung zu gebrauchen sein, wie das ja von anderen Seiten schon vielfach geschieht. Es ist das auch wohl durchaus gerechtfertigt. Denn wenn auch der Geltungsbereich der Hypothese, welche über die Natur der Beziehung zwischen den tautomeren Atomgruppen aufgestellt wurde, eingeschränkt werden muss, so bleibt darum doch diese Beziehung selbst als eine gegenüber der zwischen anderen isomeren Verbindungen besonders geartete bestehen.

Die weitere Erforschung dieser Verhältnisse bietet gewiss reizvolle Aufgaben für die theoretische Chemie, der hier gleichsam die Frage vorliegt:

»Ist es ein lebendig Wesen,
Das sich in sich selbst getrennt?
Sind es zwei, die sich erlesen,
Dass man sie als eines kennt?«⁴⁾

Bonn, 12. August 1901.

¹⁾ Ann. d. Chem. 291, 46 [1896].

²⁾ Vgl. den oben erwähnten Vortrag von Wislicenus.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 46, 208 [1892].

⁴⁾ Diese Worte Goethe's beziehen sich auf das Blatt der Ginko biloba. (Buch Suleika des west-östlichen Divans). Auf ihren Zusammenklang mit dem Problem der Tautomerie wies mich einst Carl Schorlemmer hin — der ja selbst eine Isomeriefra ge zur Entscheidung gebracht hat, die zur Zeit der Typentheorie eine Bedeutung hatte vergleichbar derjenigen, welche heutzutage die Erscheinungen der Tautomerie besitzen.