

**192. Heinrich Goldschmidt: Phenylisocyanat als Reagens zur Feststellung der Constitution tautomerer Verbindungen.**

(Eingeg. am 16. Febr. 1905; mitgeth. i. d. Sitz. von Hrn. W. Marckwald.)

Unter diesem Titel hat Hr. Arthur Michael<sup>1)</sup> kürzlich eine Abhandlung veröffentlicht, in der er sein Missfallen über eine von mir und A. Meissler<sup>2)</sup> vor 15 Jahren publicirte Arbeit abermals zum Ausdruck bringt<sup>3)</sup>.

Die experimentellen Differenzen zwischen Hrn. Michael und uns sind inzwischen durch eine interessante Arbeit von Hrn. W. Dieckmann<sup>4)</sup> aufgeklärt worden. Darnach hat es sich ergeben, dass die von Hrn. Michael beobachtete grosse Reactionsfähigkeit des Phenylisocyanats gegenüber gewissen Stoffen nur dann auftritt, wenn Spuren von Alkalien oder anderen basisch wirkenden Verbindungen zugegen sind, während reines Isocyanat das Verhalten zeigt, wie ich es z. B. bei der Einwirkung auf Phloroglucin gefunden habe. Es ist bedauerlich, dass Hr. Michael, der selbst angiebt, sein Isocyanat sei nicht immer gleich stark »activ« gewesen, der Ursache dieser »Activität« nicht genauer nachgeforscht hat. Er musste doch aus unserer Arbeit ersehen haben, dass wir stets, ehe wir zu höheren Temperaturen übergingen, untersuchten, ob und unter welchen Bedingungen die Addition des Isocyanats bei niedrigen Temperaturen erfolgte. Hätte unser reines Präparat mit Phloroglucin so leicht reagirt, wie es nach Hrn. Michael der Fall sein soll, so wäre dies uns doch wohl kaum entgangen<sup>5)</sup>.

Eine theoretische Discussion zwischen Hrn. Michael und mir halte ich bei den verschiedenen Standpunkten, die wir einnehmen, für fruchtlos und gehe deshalb nicht auf eine solche ein. Hr. Michael spricht den Satz aus: »Man wird vergebens bei organischen Reactionen nach einer einzigen Thatsache suchen, die zur Bestätigung der Ansicht von der Theilnahme der mysteriösen Ionen herbeigezogen

1) Diese Berichte 38, 23 [1905].

2) Diese Berichte 23, 257 [1890].

3) Journ. für prakt. Chem. [2] 42, 1; diese Berichte 29, 1797 [1896].

4) Diese Berichte 37, 4627 [1904].

5) Die Dieckmann'sche Entdeckung, dass Isocyanat durch basische Beimengungen, selbst, wenn diese nur in minimalen Mengen zugegen sind, reactionsfähiger wird, bietet einen ausgezeichneten Fall einer sog. Uebertragungskatalyse. Vielleicht erklärt sie auch eine Beobachtung, die mir ein College vor 9 Jahren privatim mittheilte. Er hatte nämlich bei der Einwirkung von Isocyanat auf Thiocarbanilid glatt ein Additionsproduct erhalten, während wir erst bei höherer Temperatur eine Einwirkung unter Umsetzung in Carbanilid und Phenylsenföf beobachteten.

werden könnte.« Ich bin dagegen durch langjährige Beschäftigung mit physikalisch-chemischen Untersuchungen auf dem Gebiete der organischen Chemie immer mehr zu der Ueberzeugung gelangt, dass die »mysteriösen« Ionen dabei eine sehr wichtige Rolle spielen. Hr. Michael stellt zur Erklärung der organischen Reactionen ein eigenes Gesetz, das »Neutralisationsgesetz« auf. Ich bin aber für Gesetze, die einer quantitativen Prüfung unzugänglich sind, nicht zu haben.

Meine Ansichten über Tautomerie sind selbstverständlich heute nicht mehr dieselben, wie vor 15 Jahren. Es wäre eine bedauerliche Rückständigkeit, wollte ich alle die Thatsachen und neuen Gesichtspunkte, die ein so langer Zeitraum hervorgebracht hat, von mir weisen, um an den damaligen Anschauungen festzuhalten. Damals waren die Schwingungshypothesen modern, und deren Willkürlichkeit war es, die mich veranlasste, nach einer möglichst unzweideutigen Methode der Constitutionsbestimmung zu suchen. Dass dabei auch Fehler untergelaufen sind, wie bei der Constitutionsbestimmung des Phloroglucins, gebe ich ohne weiteres zu. Damals war es das Natürliche, ein Tricarbanilidoderivat, wie wir es erhalten haben, als *O*-Derivat anzusehen. Dass *C*-Derivate entstehen könnten, schien uns schon aus dem Grunde ausgeschlossen, weil ich in keiner Weise eine Einwirkung von Isocyanat auf Acetessigester erzielen konnte, was ja auch im Gegensatz zu Michael's Resultaten nach Dieckmann's Untersuchung völlig richtig ist. An dem Satze, dass die Atomverschiebungen durch die Ionen erfolgen, wenigstens in vielen Fällen, halte ich nach wie vor, fest, und ich rechne es mir zum Verdienst an, zuerst die Ionentheorie zur Erklärung organisch-chemischer Phänomene herangezogen zu haben. Was aber die Constitutionsbestimmung tautomerer Körper erschwert und unsicher macht, ist die inzwischen sicher bewiesene Thatsache, dass die desmotropen Modificationen in Lösungen in einander übergehen und einem Gleichgewichtszustand zustreben können<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Dieser Satz war bereits geschrieben, als ich in dem neuesten Heft der Berichte (Nr. 2) die interessante Mittheilung über Diazoaminokörper von Hrn. O. Dimroth las. Hr. Dimroth weist darauf hin, dass er (Ann. d. Chem. 335, S. 1) gezeigt habe, dass desmotrope Verbindungen in organischen Lösungsmitteln, wie Benzol oder Chloroform, mit grosser Geschwindigkeit umgelagert werden. Er meint daher, dass die Constitutionsbestimmung gemischter Diazoaminokörper mittelst Phenylisocyanat unsicher sei, da ja Umlagerungen in eine desmotrope Modification vor der Cyanateinwirkung erfolgen können. Im Princip hat er vollständig Recht, aber in dem speciellen Falle wahrscheinlich nicht. In dem von ihm studirten Beispiel des 1-Phenyl-5-oxy-1,2,3-triazol-4-carbonsäuremethylesters konnte er beide desmotrope Modificationen isoliren, bei seinen gemischten Diazoaminoverbindungen ist aber keinerlei Andeutung einer zweiten Modification vorhanden. Die Einwirkung von Iso-

Hier ist aber gerade durch physikalisch-chemische Methoden eine viel grössere Sicherheit erzielt worden, als die rein chemischen Methoden bieten konnten. Ich brauche ja nur auf die Desmotropiefälle hinzuweisen, welchen das Phänomen der Pseudosäuren und Pseudobasen zu Grunde liegt. Hier hat gerade die Anwendung der Ionentheorie eine Klärung unserer Ansichten über die Constitution der einzelnen Modificationen herbeigeführt, wie es auf rein chemischem Wege selten möglich ist.

Christiania, im Februar 1905.

193. Heinrich Goldschmidt und Oscar Löw-Beer:  
Zur Kenntniss der Oxyazoverbindungen<sup>1)</sup>.

[Mitgetheilt von H. Goldschmidt.]

(Eingeg. am 16. Februar 1905; mitgeth. in d. Sitzung von Hrn. W. Marekwald.)

Vorliegende Arbeit ist schon vor längerer Zeit (Sommersemester 1900 und Wintersemester 1901) im Heidelberger Universitätslaboratorium ausgeführt worden. Durch meine Uebersiedelung nach Christiania konnte sie nicht bis zu dem von mir gewünschten Abschluss gebracht werden, und später hatte ich, durch andere Arbeiten in Anspruch genommen, keine Gelegenheit zur Vollendung derselben. Da aber in

cyanat und von Essigsäureanhydrid, die in verschiedenen Lösungsmitteln erfolgen, gaben übereinstimmende Resultate. Die Spaltung durch Salzsäure in der Kälte, die zu der entgegengesetzten Formel führt, wie die Cyanatreaction und auf die Hr. Dimroth grösseres Gewicht legt, scheint mir weniger Beweiskraft zu haben. Hier ist ja immer eine Chlorwasserstoffaddition möglich, wenn auch bei Anwendung von verdünnter Säure offenbar nur wenig von dem Anlagerungsproduct entstehen kann. Hat aber das Anlagerungsproduct unter den Versuchsbedingungen eine sehr grosse Zersetzungsgeschwindigkeit im Verhältniss zu dem ursprünglichen Körper, so verläuft die Zersetzung so, wie wenn nur dieses Additionsproduct vorhanden wäre. Bei höherer Temperatur kann dagegen die Zersetzungsgeschwindigkeit des Diazoaminokörpers selbst einen erheblichen Werth erhalten, während durch die stärker werdende Hydrolyse die Concentration des Additionsproductes abnimmt, sodass seine Zersetzungsgeschwindigkeit mit der Temperatur nicht im gleichen Umfange fortschreitet. So wäre es verständlich, warum die Zersetzung durch Säuren bei höherer Temperatur im doppelten Sinne verläuft. Bei derartigen Fragen sollte man niemals die Reaktionskinetik ansser Acht lassen.

<sup>1)</sup> Nach der Dissertation des Dr. O. Löw-Beer »Studien über die Constitution der Oxyazokörper« Heidelberg 1901.