

Versuch 4: Das Chlorid wurde wie im Versuch 3 mit Methylenblau dehydriert und dann wie dort isoliert. Der dehydrierte Anteil wurde hier genau gleich 21.5% ermittelt. Angewandt 1.1245 g Sbst. in 100 ccm Alkohol. Das Salz schmolz im auf 110° vorgewärmten Bade bei 118° (unkorr.). Seiner besonderen Bedeutung halber sei dieser Versuch ausführlicher mitgeteilt.

Rührdauer in Min.	H <sub>2</sub> -Aufnahme in ccm	Temp.	Druck
0	0.00	20.3°	753.8 mm
2	0.82	20.3°	753.8 „
5	2.63	20.3°	753.8 „
10	4.79	20.3°	753.8 „
10	6.60	20.3°	753.8 „
20	7.44	20.3°	753.8 „
30	7.94	20.3°	753.8 „
30	7.92	20.3°	753.8 „

Alkohol-Tension bei 20.3° ~ 44.8 mm, somit reduz. 6.8 ccm ~ 21.4% der Theorie.

Versuch 5: Das im Versuch 4 hydrierte Salz wurde nach dem Abdunsten des Alkohols über konz. Schwefelsäure in Wasser gelöst, mit gesättigter NaCl-Lösung wieder ausgeschieden, nach dem Abfiltrieren erneut in Chloroform gelöst und hieraus mit Äther gefällt. Das krystalline Salz wurde 8 Stdn. im Hochvakuum auf 45° erwärmt. Dabei wurde nach 6 Stdn. schwacher Diphenyl-Geruch wahrnehmbar, doch war nach weiteren 2 Stdn. gleicher Behandlung das Gewicht unverändert. Schmp. 121.5°, uncorr. (Vorwärmung des Bades 110°).

0.6045 g Sbst. in 100 ccm C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O. H<sub>2</sub>-Aufnahme nach 92 Min. beendet. 2.1 ccm bei 19.3° und 748.5 mm (korr.). Alkohol-Tension bei 19.3° ~ 42.2 mm, somit reduz. 1.8 ccm H<sub>2</sub> ~ 10.5% der Theorie.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sei für die Unterstützung dieser Arbeiten auch hier bestens gedankt.

### 178. F. Arndt:

#### Zur Frage der Tautomerie von *o*-Nitroverbindungen.

(Eingegangen am 15. März 1929.)

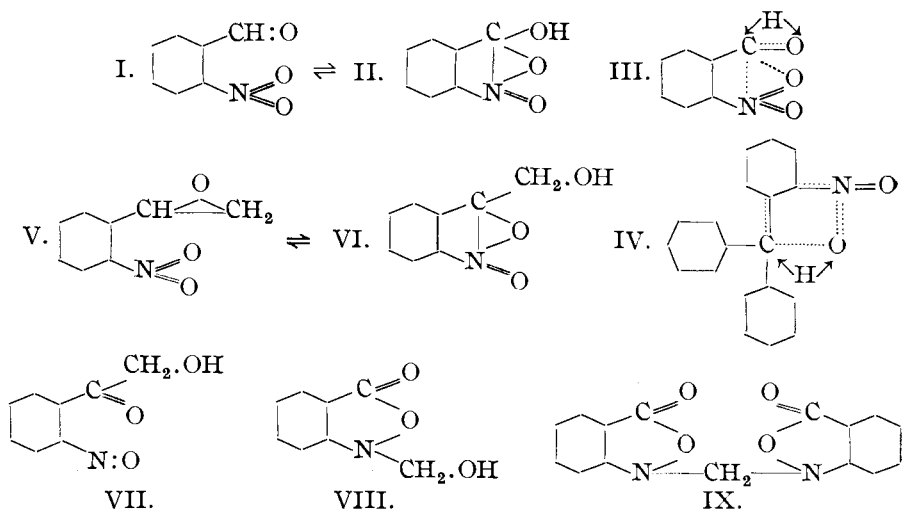
Gegen die interessante Hypothese von I. Tanasescu<sup>1)</sup>, nach welcher *o*-Nitro-benzaldehyd in einem Tautomerie-Gleichgewicht I ⇌ II auftreten soll, wurde von mir<sup>2)</sup> eine Reihe von Einwänden geltend gemacht, die diese Hypothese als nicht haltbar erscheinen lassen. Tanasescu hat darauf mit zwei Abhandlungen<sup>3)</sup> erwidert. Da diese Abhandlungen auch für Stoffe und Reaktionen, die von mir beschrieben wurden, eine andere Auffassung als die meine vertreten und außerdem eine Reihe von Miß-

<sup>1)</sup> I. Tanasescu, Bull. Soc. chim. France [4] **41**, 1497 [1927].

<sup>2)</sup> F. Arndt, B. **61**, 1125 [1928].

<sup>3)</sup> I. Tanasescu, Bull. Soc. chim. France [4] **44**, 1117, 1264 [1928].

verständnissen enthalten, so können sie, auch im Hinblick auf die grundsätzliche Natur der Frage, nicht unbeantwortet bleiben.



Tanasescu hebt diesmal besonders hervor, daß es sich bei seiner Hypothese um ein „dynamisches Gleichgewicht“ handle, welches eigentlich nur durch eine Elektronen-Formel wiederzugeben sei, und bei dem der Aldehyd-Wasserstoff gemäß Formel III „zwischen den Anziehungssphären des C- und O-Atoms oscilliere“. Daß zwischen Nitrogruppe und *o*-ständiger Seitenkette Kraftfeld-Beziehungen bestehen, die durch unsere gewöhnlichen Formeln nicht ausdrückbar sind, liegt auf der Hand und ist von mir nie bestritten, im Gegenteil stets hervorgehoben worden. Es handelt sich nur darum, ob diese Beziehungen so weit gehen, daß man von „Tautomerie“ sprechen kann. Unter „Tautomerie“ verstehen wir doch das Vorliegen zweier verschiedener Molekel-Arten, die sich in ihrer Konstitution, durch die Stellung eines Wasserstoffkerns, unterscheiden<sup>4)</sup> und in umkehrbarer chemischer Reaktion ineinander übergehen; also ein stoffliches Gleichgewicht zweier verschiedener Verbindungen, die allerdings nicht immer einzeln isolierbar sind. Eine Formel wie III bezeichnet also nur einen Mittelzustand bei der wechselseitigen Umlagerung der Molekeln I und II, welche die Grenzzustände bedeuten. Die Hauptsache ist, daß der Wasserstoff zeitweise am Kohlenstoff, zeitweise am Sauerstoff gebunden ist; diese Auffassung wird von Tanasescu in allen drei Abhandlungen vertreten und durch deren Titel „Tautomerie“, wie auch durch die Formulierung  $I \rightleftharpoons II$  zum Ausdruck gebracht. Hierin liegt der strittige Punkt: denn nach meiner Ansicht ist im *o*-Nitro-benzaldehyd, sowie in den anderen, zur Diskussion stehenden *o*-Nitroverbindungen (s. unten), solange sie als solche vorliegen, das fragliche Wasserstoff-Atom stets und ausschließlich am Kohlenstoff gebunden, wenn auch wahrscheinlich etwas lockerer als bei den meisten C-H-Bindungen.

<sup>4)</sup> Anders liegt der Fall bei einem Formelpaar mit gleicher gegenseitiger Lage aller Atomkerne, z. B. der gewöhnlichen und der Betain-Formel beim Thioharnstoff (Lecher), den  $\gamma$ -Pyridonen und  $\gamma$ -Pyridonen.

Diesem Gesichtspunkte ist die Diskussion unterzuordnen. So hatte ich geltend gemacht, daß *o*-Nitro-triphenylmethan völlig analog wie *o*-Nitro-benzaldehyd zu *o*-Nitroso-triphenylcarbinol photomerisiert wird, obschon hier „eine tautomere Formulierung nach Art von II nicht möglich ist“. Daraus macht Tanasescu, daß hier „nach meiner Ansicht keine Tautomerie möglich sei“ und will das widerlegen durch Aufstellung einer dynamischen Gleichgewichts-Formel IV. Diese bedeutet aber keine Tautomerie im Sinne von II: es fehlt der wesentliche Umstand, der beim *o*-Nitro-benzaldehyd die Hypothese so verführerisch machte, nämlich das Vorliegen des am Kohlenstoff stehenden Hydroxyls, welches in dem Produkt der Photomerisation vorhanden ist, bereits in der einen tautomeren Molekelart des Ausgangsstoffes. Eine Formel mit COH, die von *o*-Nitroso-triphenylcarbinol verschieden wäre, läßt sich hier nicht konstruieren. Den Formeln III und IV liegen also zwei verschiedene Hypothesen zugrunde, wodurch die photochemische Analogie verwischt wird. Letztere beruht meines Erachtens darauf, daß die zwei Phenyle ebenso wie das Carbonyl-Sauerstoffatom des Aldehyds die C-H-Bindung etwas lockern und damit zur Aufnahme von Lichtquanten befähigen. In der weitgehenden Abhebung des H vom C durch Lichtquanten erblicke ich, wie schon einmal ausgesprochen<sup>5)</sup>, den photochemischen Effekt, von dem dann das Eingreifen der Nitrogruppe nur eine rein chemische Folge-Erscheinung ist. Nach Tanasescu wäre dagegen der photochemische Effekt bei beiden Verbindungen ein ganz verschiedener: Nämlich beim *o*-Nitro-benzaldehyd nur die Vollendung der Umwandlung, die in seiner Molekelart II bereits vorgebildet wäre, beim Nitro-triphenylmethan der Übergang von Nitronsäure in Carbinol.

Das Auftreten des Benzisoxazol-Ringes bei der Reduktion von *o*-Nitro-benzaldehyd und -acetophenon betrachtet Tanasescu jetzt, wenn ich ihn richtig verstehe, erst als Folge-Erscheinung der Reduktion. Damit fällt dieser Punkt für die Diskussion weg. Wenn Tanasescu, nach einer vorläufigen Fußnote, unter den Bedingungen der Kliegischen Reaktion aus *o*-Nitro-benzaldehyd und aromatischen Kohlenwasserstoffen *N*-Oxo-*C*-aryl-anthranile erhalten hat, so ist das zwar am einfachsten als Reaktion von II zu formulieren, aber ein Beweis für das Vorliegen von Molekeln II ist es nicht, da ja eine Aldehydgruppe unter diesen Bedingungen allgemein mit aromatischen Kohlenwasserstoffen reagieren kann und demnach die Bildung des Ringsystems ebenfalls auf einem Eingreifen der, bis dahin im strukturellen Sinne intakten, Nitrogruppe in diese Reaktion beruhen kann.

Wenn ich geltend machte, daß die Laugen-Löslichkeit des *o*-Nitro-benzaldehyds auch durch Hydrat-Bildung erklärt werden könne, so war das auch nur eine Vermutung, die aber vor der Tanasescuschen Hypothese den Vorteil hat, daß sie auch auf *p*-Nitro-benzaldehyd anwendbar ist. Der geringere Grad von dessen Laugen-Löslichkeit kann doch auf dem geringeren Einfluß der *p*-ständigen Nitrogruppe beruhen, im Einklang mit der Abstufung des Verhaltens beider Aldehyde gegen Diazo-methan.

Mein letzter und wesentlichster Einwand war folgender: II würde eine so starke Säure sein, daß sie, auch nur in geringster Menge im Gleichgewicht vorhanden, mit Diazo-methan in stürmischer Reaktion den entsprechenden Methyläther bilden müßte, während solcher von meinen Mitarbeitern

<sup>5)</sup> Arndt, Eistert, Amende, B. 61, 1953 [1928].

und mir unter den Produkten der Reaktion zwischen *o*-Nitro-benzaldehyd und Diazo-methan nicht gefunden wurde, diese vielmehr alle nur aus I entstanden sein können. Hier verweist Tanasescu am Schluß der ersten Abhandlung auf die zweite, die erst später erschien. Man erwartete nunmehr, daß die zweite Abhandlung ein uns entgangenes Produkt der Reaktion mit Diazo-methan beschreiben würde, das nur aus II entstanden sein könnte. Statt dessen bringt die zweite Abhandlung über diese Reaktion überhaupt nichts Neues; im Gegenteil schließt sich der Autor dem von uns gegebenen Reaktions-Mechanismus an, in welchem nur I als Ausgangsstoff auftritt. Eine Stütze für seine Hypothese sucht er vielmehr darin, daß das Hauptprodukt der Reaktion, das „Nitraldin“<sup>6)</sup>, ebenfalls tautomer auftreten soll in den beiden Formen V und VI. Hierfür werden die von uns beschriebenen<sup>7)</sup> Umwandlungen des Nitraldins, namentlich die in VII und seine Derivate, ins Feld geführt. Mit anderen Worten: Es soll die für *o*-Nitro-benzaldehyd aufgestellte Hypothese dadurch gestützt werden, daß für das Nitraldin eine ähnliche Hypothese gemacht wird. Wie steht es aber mit dieser neuen Hypothese?

Formel VI bedeutet einen primären Alkohol. Die Anwesenheit eines solchen im Tautomerie-Gleichgewicht erscheint aber ausgeschlossen bei einer Substanz, die mit Phenylisocyanat bei mehrstündigem Erhitzen auf 130–140° keine Spur einer Kondensation gibt! Ebenso wenig reagiert das Nitraldin mit Benzoylchlorid nach Schotten-Baumann, während das durch Chlorwasserstoff-Anlagerung in Pyridin daraus erhaltene Chlorhydrin, welches wirklich eine Alkohol-Gruppe enthält, nach Schotten-Baumann sofort benzyliert wird. Endlich würde Formel VI dem *o*-Nitroso-benzoylcarbinol (VII) schon viel näher stehen als dem Nitro-äthylenoxyd V. Nun sind aber alle Ketole gegen alkalische Einflüsse unbeständig, und bei VII ist diese Laugen-Empfindlichkeit ganz enorm: schon von kalter verd. Lauge wird es sofort unter stärkster Wärme-Entwicklung tiefgreifend umgewandelt. Das Nitraldin dagegen verträgt längeres Kochen mit Lauge, sogar alkoholischer! All dies zeigt deutlich, daß das Nitraldin dem Nitroso-benzoylcarbinol konstitutionell ganz fern steht, und daß in allen seinen Molekeln alle Wasserstoffatome ausschließlich an Kohlenstoff haften, ihm also nur Formel V zukommt. Ich stimme Tanasescu darin bei, daß das experimentelle Verhalten des Nitraldins in mancher Hinsicht sehr auffällig ist; aber „anomal“ ist es trotzdem nicht: Der Stoff reagiert nur unter solchen Bedingungen, unter denen auch andere Äthylenoxyde reagieren; die Besonderheit kommt dann erst dadurch hinein, daß auch hier die Nitrogruppe in die Umwandlungen eingreift; und auch dies ist unter manchen Bedingungen, z. B. in Pyridin-Lösung, nicht der Fall. Das Verhalten des Nitraldins kann geradezu als Schulbeispiel dienen für den Unterschied zwischen einer Tautomerie und bloßen räumlichen Kraftfeldern, wie ich sie als ein „Auf-der-Lauer-Liegen der Nitrogruppe“ bezeichnet habe.

Mit Essigsäure-anhydrid und etwas Ferrichlorid geht das Nitraldin in das Acetylderivat von VII über. Hierzu sagt Tanasescu: „Cette réaction

<sup>6)</sup> Dieser Name, den wir benutzt hatten, bevor wir die Konstitution V erkannt hatten, wird von Tanasescu beibehalten und muß auch im Vorliegenden wieder gebraucht werden, weil bei einer Diskussion über eine Konstitution nicht ein Name benutzt werden kann, der die Konstitution festlegt.

<sup>7)</sup> Arndt, Eistert, Partale, B. 61, 1107 [1928].

catégorique oblige les auteurs d'admettre, à leur tour aussi, la possibilité d'une autre forme desmotrope." Dies bezieht sich auf die Fußnote 3 unserer Mitteilung<sup>7)</sup>, in der die Möglichkeit offengelassen wurde, daß jene Acetylverbindung sich von einer anderen, desmotropen Form der Ketolgruppe von VII ableite. Dabei war aber doch keineswegs an eine Desmotropie unter Mitwirkung der Nitro- oder Nitrosogruppe gedacht, sondern nur an die Tautomerie-Möglichkeiten, welche die Ketolgruppe als solche in sich birgt, z. B. Auftreten als Oxy-äthylenoxyd, als Dioxy-olefin usw. Bestände jene Reaktion, wie Tanasescu meint, in einer Acetylierung von VI, so müßte sie auch ohne Ferrichlorid eintreten; die katalytische Wirkung des letzteren ist typisch für Äthylenoxyde.

Im zweiten Teil der zweiten Abhandlung bespricht Tanasescu dann noch die von uns beschriebenen Umwandlungen von VII. Auch hierauf muß erwidert werden, obschon ein Zusammenhang mit dem eigentlichen Problem nicht ersichtlich ist.

Erwärmen von VII mit Formaldehyd-Lösung führt zu VIII, Erwärmen mit Wasser zu Verharzung, mit verd. Säure zu IX und Formaldehyd. In allen Fällen sahen wir den primären Effekt in einem Einbruch des Nitroso-Sauerstoffs zwischen die beiden Kohlenstoffatome der Seitenkette von VII, wobei die Gruppe  $\text{CH}_2.\text{OH}$  vom Kohlenstoff an den Stickstoff wandert unter Bildung von VIII; bei Abwesenheit von überschüssigem Formaldehyd dissoziiert VIII dann in Benzisoxazon und Formaldehyd usw. Tanasescu scheint es nun „sehr viel wahrscheinlicher“, daß schon VII primär unter Abspaltung von Formaldehyd dissoziiere, der Molekelrest sich in Benzisoxazon umlagere und dieses dann mit dem Formaldehyd je nach den Versuchs-Bedingungen zusammentrete. Die Möglichkeit solcher Auffassung ist uns nicht entgangen; wir haben die erstgenannte aus folgenden Gründen vorgezogen: Das einfache Benzoyl-carbinol ist unter den genannten Bedingungen beständig; bei der Umwandlung von VII muß also von vornherein die Nitrosogruppe mitwirken, und dies Zusammenwirken beider Gruppen wird am einfachsten durch unseren Reaktions-Mechanismus wiedergegeben. Natürlich bleibt jedem die Annahme unbenommen, daß die Gruppe  $\text{CH}_2.\text{OH}$  während ihrer Wanderung ihrerseits in Formaldehyd und Wasserstoffkern zerfallen ist, die erst einzeln wieder herantreten; insofern ist der Unterschied beider Auffassungen nicht erheblich. Uns kam es nur darauf an, daß der primäre Effekt nicht in einer Abspaltung von Formaldehyd aus VII besteht, denn wäre dies der Fall, so müßte ein Überschuß von Formaldehyd bereits die Umwandlung von VII zurückdrängen: In Wirklichkeit wird aber VII mit Formaldehyd-Lösung ebenso prompt umgewandelt wie mit Wasser oder Säure, nur mit dem Unterschied, daß VIII auftritt: erst dessen Dissoziation wird also durch Formaldehyd zurückgedrängt. Zur experimentellen Stütze seiner Auffassung nimmt Tanasescu die Säure-Umwandlung von V über VII in Gegenwart von Dimethyldihydro-resorcin vor und erhält dabei dessen Methylen-bis-Derivat neben nur wenig IX. Welchen Einfluß dieser Versuch auf eine Entscheidung zwischen den beiden obigen Auffassungen haben soll, ist mir nicht verständlich, denn er bedeutet doch nur ein Eingreifen in das Gleichgewicht zwischen Benzisoxazon, Formaldehyd und ihren Kondensationsprodukten VIII und IX, welches Gleichgewicht nach beiden Auffassungen für das Endergebnis der Reaktion maßgebend ist. Im übrigen wird weder die Ausbeute an Methylen-bis-dimethyldihydro-resorcin angegeben, noch das freie Benzisoxazon nachgewiesen; das qualitative Auftreten des ersteren ist aber eine Selbstverständlichkeit, da ja auch neben IX immer 1 Mol. Formaldehyd entsteht.

Der Versuch Tanasescus, nach welchem aus IX durch längeres Kochen mit Formaldehyd und Säure VIII entsteht, ist insofern willkommen, als er unsere Formel IX endgültig bestätigt.