

Das Chinoxalin-carbonsäure-toluidid wird wie das Anilid erhalten. Es krystallisiert aus Alkohol in schwachgelben Nadeln. Schmp. 150°. Das gelbe Xylidid-(1.3.4) schmilzt bei 132°.

Chinoxalin-carbonsäure-äthylester: 1 g Säurechlorid wird in 5 ccm Äthanol erwärmt, dann mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Aus Äther farblose Nadeln, Schmp. 85°. Aus Methanol gut umkrystallisierbar.

5.137 mg Sbst.: 0.605 ccm N (19°, 760 mm).

$C_{11}H_{10}O_2N_2$ . Ber. N 13.86. Gef. N 13.77.

## 228. Elly Agallidis, Hans Fromherz und Adolf Hartmann: Lichtabsorption und Tautomerie der Harnsäure und der Cyanursäure.

[Aus d. Physik.-chem. Institut d. Universität München.]

(Eingegangen am 26. April 1938.)

### 1) Harnsäure.

In einer früheren Mitteilung<sup>1)</sup> konnten wir zeigen, daß aus Lichtabsorptionsmessungen an Harnsäure und an ihren Derivaten zu entnehmen ist, daß die Harnsäure und ihre Salze, auch in alkalischer Lösung, in der Oxo-Form (Lactam-, „Keto“-Form) vorliegen. Ihre schwache Säurenatur kann demnach nicht auf einer „Enolisierung“ und Abdissoziation des Wasserstoffs vom Sauerstoff beruhen. Immerhin weist die Bildung von *O*-Methyl-Derivaten bei der Einwirkung von Diazomethan auf Harnsäuren darauf hin, daß die Harnsäure anscheinend in Spuren in der Oxyform (Lactim-, „Enol“-Form) vorhanden ist.

H. Biltz<sup>2)</sup> greift nun unsere Arbeitsweise und unsere Schlußfolgerung an und glaubt, an seiner auf theoretischen Erwägungen<sup>3)</sup> fußenden Vorstellung festhalten zu sollen, daß die acide Form der Harnsäure die Oxyform sei; eine Bestätigung seiner Auffassung sieht er in der Umsetzung der Harnsäure mit Diazomethan.

Wir beabsichtigen nicht, auf die theoretischen Erwägungen einzugehen, die seinerzeit zur Formulierung der aciden Form der Harnsäure als Oxy-(„Enol“-) Verbindung führten. Was jedoch die angegebene experimentelle Bestätigung dieser Vorstellung durch die Methylierung mittels Diazomethans am Sauerstoff anbelangt, so weiß man heute, daß ganz allgemein die bei chemischen Reaktionen auftretenden Mengenverhältnisse der Reaktionsprodukte keinerlei Rückschlüsse auf die Mengenverhältnisse der freien Tautomeren im Gleichgewicht, manchmal nicht einmal auf ihr Auftreten, zulassen<sup>4)</sup>. Für den speziellen Fall der Diazomethanreaktion gilt nach Arndt<sup>4)</sup> folgendes: „Sind z. B. formelmäßig

<sup>1)</sup> H. Fromherz u. A. Hartmann, B. **69**, 2420 [1936].

<sup>2)</sup> B. **69**, 2750 [1936].

<sup>3)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **145**, 65 [1936], insbes. S. 85.

<sup>4)</sup> Zitiert nach F. Arndt, „Revue de la Faculté des Sciences de l'Université d'Istanbul“, Fasc. 4, Bd. 1, Juli 1936, S. 8; s. auch F. Arndt, H. Scholz u. E. Frobel, A. **521**, 95 [1936], insbes. S. 107, Fußnote 2, u. S. 109.

eine CH-, eine NH- und eine OH-Form möglich, wird aber nur *C*- und *O*-Methyl-Derivat gefunden, so kann die NH-Form nicht auftreten; wird dagegen nur *O*-Methyl-Derivat gefunden, so kann auch CH- und NH-Form auftreten, und es kann sogar die Bildung des *O*-Methyl-Derivats auf indirekter Methylierung beruhen.“

Fragen nach Tautomerie-Gleichgewichten lassen sich nur mit physikalischen Methoden einwandfrei beantworten<sup>5)</sup>. Die Heranziehung und Bewährung von Lichtabsorptionsmessungen zur Lösung von Struktur- und Gleichgewichtsfragen sind heute allgemein bekannt<sup>6)</sup> und anerkannt.

Uns kommt es bei unserer Untersuchung überhaupt nicht darauf an, die eine oder die andere Form der Harnsäure zu beweisen; unser Ziel ist es vielmehr, im Zuge unserer Lichtabsorptionsuntersuchungen die experimentellen Tatsachen vorzubringen, welche die Absorptionsspektroskopie zu dem allgemein keineswegs geklärten Problem der Lactim-Lactam-Tautomerie<sup>7)</sup> im besonderen Falle der Harnsäure liefert, und die Schlußfolgerungen zu ziehen, die man beim heutigen Stand der Kenntnis ziehen muß. Zweifellos liegt mit ein Grund für die mangelhafte Kenntnis der Lactim-Lactam-Tautomerie „in der vorgefaßten Meinung, daß nur ein an Sauerstoff haftendes H-Atom saure Funktion besitzen könne. Dieses Dogma ist jedoch nur eine unzulässige Verallgemeinerung der Erfahrungen, die an Keto-Enol-Tautomeren vom Typus des Acetessigesters gemacht wurden; und schon lange hätte es daran scheitern müssen, daß es nicht allgemein durchführbar ist“<sup>8)</sup>.

Tafel 1.

Die ersten Absorptionsmaxima von Purin- und Pyrimidin-Derivaten.

	Wellenlänge des Absorptionsmaximums
Barbitursäure (I) .....	255 m $\mu$
Uracil (II) .....	260 m $\mu$
Adenin (III) .....	265 m $\mu$
Xanthin (IV) .....	267 m $\mu$
2.6-Diäthoxy-8-chlor-purin (V) .....	269 m $\mu$
Coffein (1.3.7-Trimethyl-2.6-dioxy-purin) (VI) ...	270 m $\mu$
Theophyllin (1.3-Dimethyl-2.6-dioxy-purin) .....	270 m $\mu$
Theobromin (3.7-Dimethyl-2.6-dioxy-purin) .....	270 m $\mu$
8-Methoxy-coffein (VII) .....	280 m $\mu$
Harnsäure (VIII) .....	285 m $\mu$
Tetramethylharnsäure (IX) und Urate .....	293 m $\mu$

Die experimentellen Tatsachen bestehen im wesentlichen in folgendem:

Pyrimidin- und Purin-Derivate haben ein charakteristisches Absorptionsspektrum, das durch eine hohe Absorptionsbande bei 265—290 m $\mu$  ausgezeichnet ist (vergl. Tafel 1), deren Höhe ziemlich konstant zwischen lg k

<sup>5)</sup> s. z. B. W. Hückel, „Lehrbuch der Chemie“, Leipzig 1937, 2. Teil, S. 422.

<sup>6)</sup> Eine Übersicht über die Anwendungsmöglichkeiten findet sich bei H. Fromherz, Chem.-Ztg. **60**, 445 [1936].

<sup>7)</sup> s. z. B. W. Hückel, „Lehrbuch der Chemie“, 1. c.

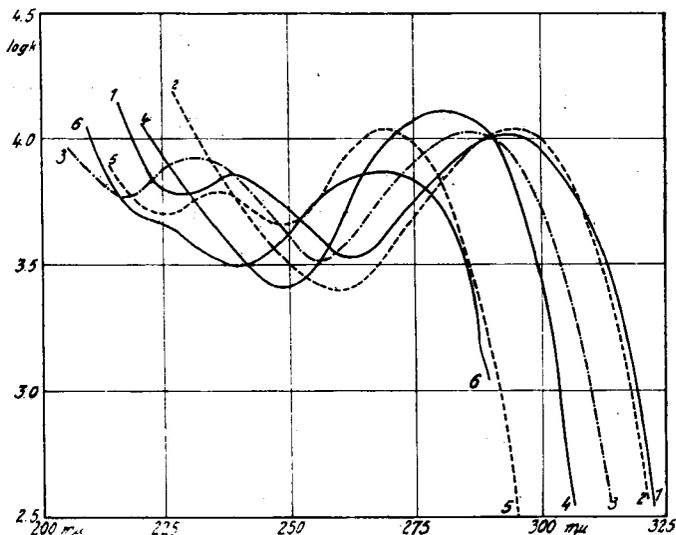
<sup>8)</sup> Zitiert nach: F. Arndt, „Revue de la Faculté des Sciences de l'Université d'Istanbul“, 1. c., S. 7.

= 4.0 und 4.1 liegt; diese Bande fällt nach längeren Wellen zu steil ab, nach kürzeren Wellen schließt sich über ein Minimum ein weiterer Kurvenanstieg an; bei einigen Purinderivaten wurde das Maximum des neuen Kurvenanstiegs bestimmt, es liegt meist etwas tiefer als das erste Maximum (vergl. Abbild. 1).

Die Höhe dieser Maxima liegt durchweg zwischen  $\lg k = 4.0$  und 4.1, abgesehen von Barbitursäure ( $\lg k_{\max} = 4.3$ ).

Für das zweite Maximum konnte kein systematischer Zusammenhang zwischen seiner spektralen Lage und den durch chemische Formeln ausdrückbaren Struktureigentümlichkeiten der Purinderivate festgestellt werden; offenbar spricht diese Bande auf feinste Änderungen der Struktur oder der Lösungsbedingungen an.

Für das bei längeren Wellen liegende erste Maximum wurde dagegen ein eindeutig systematischer Zusammenhang zwischen seiner Lage und der chemischen Struktur der Harnsäurederivate gefunden (vergl. Tafel 1 und Abbild. 1).



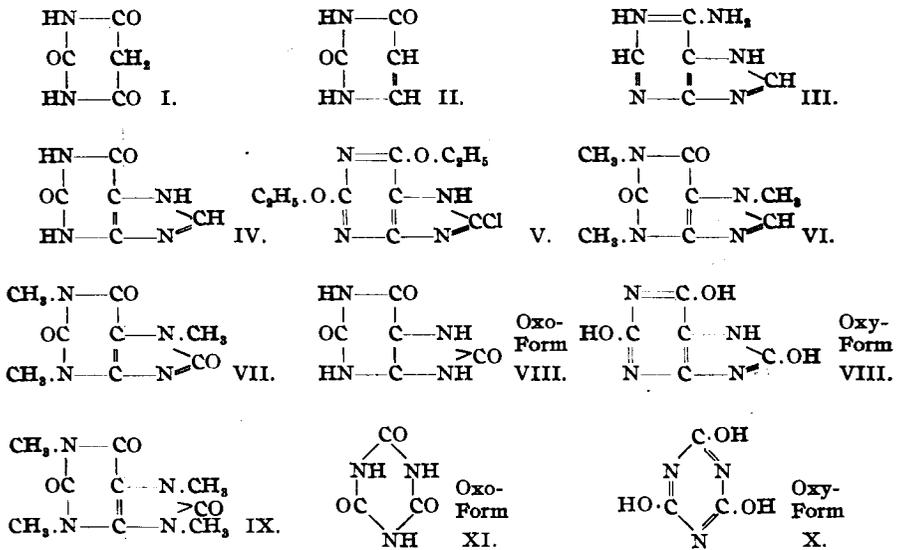
Abbild. 1. Harnsäure und Harnsäurederivate\*).

- Kurve 1. Tetramethylharnsäure.
- Kurve 2. Harnsäuresalze (Urate, Harnsäure in alkalischer Lösung).
- Kurve 3. Harnsäure in wäßriger und saurer Lösung\*\*).
- Kurve 4. 8-Methoxy-coffein.
- Kurve 5. 2.6-Diäthoxy-8-chlor-purin.
- Kurve 6. Xanthin.

\*) Auf der Abszisse sind die Wellenlängen in  $\mu$ , auf der Ordinate die Extinktionskoeffizienten, bezogen auf ein Mol gelöste absorbierende Substanz und eine Schichtdicke von 1 cm, aufgetragen.

\*\*) Die Absorptionskurve der Harnsäure in stark saurer Lösung, nämlich in 1-n. Überchlorsäure, stimmt praktisch völlig mit der Kurve der Harnsäure in wäßriger Lösung überein (vergl. H. Fromherz u. A. Hartmann, B. 69, 2420 [1936], Fig. 1, Kurve 1 und 3); sie wurde der Übersicht halber hier nicht eigens aufgetragen.

Geht man nämlich von der vollkommenen Oxo-Form der Harnsäure, der Tetramethylharnsäure (IX) (Abbild. 1, Kurve 1), über das teilweise in der Oxy-Form vorliegende Methoxycoffein (VII) (Abbild. 1, Kurve 4) zur vollkommenen Oxy-Form, dem 2.6-Diäthoxy-8-chlor-purin (V) (Abbild. 1, Kurve 5), so rückt das erste Maximum der Absorptionskurve systematisch von 293  $m\mu$  über 280  $m\mu$  nach 269  $m\mu$ , also eindeutig nach kürzeren Wellen. Im Einklang damit steht, daß auch andere Purinderivate, die ein dem Methoxycoffein angeglichenes Strukturgerüst haben, wie Coffein, Theophyllin, Theobromin und insbesondere Xanthin (Tafel 1 und Abbild. 1, Kurve 6), eine erhebliche Ultraviolettverschiebung der ersten Absorptionsbande (nach 270—267  $m\mu$ ) gegenüber der reinen Oxo-Form der Tetramethylharnsäure bei ungefähr gleichbleibender Höhe der Bande aufweisen.



Wenn man sich der Auffassung von H. Biltz anschließen würde, daß sich die acide Form der Harnsäure und ihre Salze, die Urate, ebenso wie das 8-Methoxy-coffein vom 8-Oxy-xanthin ableiten, dann hätte man für Urat ein Absorptionsmaximum zu erwarten, das bei dem Absorptionsmaximum von Methoxycoffein und von Xanthin, also wohl zwischen 280  $m\mu$  und 267  $m\mu$ , liegen sollte<sup>9)</sup>. Dies ist aber nicht der Fall. Die erste Absorptionsbande des Urats deckt sich praktisch vollkommen mit der ersten Absorptionsbande der Tetramethylharnsäure bei 293  $m\mu$  (Abbild. 1, Kurve 2), also der vollkommenen Oxo-Form. Die erste Absorptionsbande der Harnsäure bei 285  $m\mu$  in stark und schwach saurer Lösung (Abbild. 1, Kurve 3), in der die Harnsäure also völlig oder fast völlig undissoziiert ist, rückt demnach bei der Dissoziation der Harnsäure in das Urat-Ion in alkalischer Lösung um 8  $m\mu$  nach längeren

<sup>9)</sup> Den Hinweis auf diese Analogie und Konsequenz und damit die Anregung zur Untersuchung der Lichtabsorption des Xanthins verdanken wir Hrn. Prof. H. Biltz.

Wellen und nicht etwa nach kürzeren Wellen, wie es bei einer „Enolisierung“ der Harnsäure bei der Urat-Bildung auf Grund der oben geschilderten experimentellen Tatsachen der Fall sein müßte. Eine Verschiebung der Lichtabsorption um 8  $\mu$  bei der Dissoziation einer organischen Säure ohne tiefere Strukturänderungen ist nicht überraschend.

Bei dem heutigen Stand der Kenntnis, wo trotz zahlloser Anwendungen und Prüfungen kein einziger Fall eines Widerspruchs zwischen den Aussagen der Strukturchemie und der Absorptionsspektroskopie besteht<sup>10)</sup>, muß man aus diesen experimentellen Ergebnissen ohne weiteres den Schluß ziehen, daß die Harnsäure bei der Urat-Bildung keine strukturelle Umwandlung der Oxoforn in die Oxyform erfährt.

Die Einwände, die Biltz gegen diese Feststellungen macht, richten sich einmal gegen die Arbeitsweise und zum zweiten gegen die Art der Schlußfolgerung. Biltz sagt: „Eine zuverlässige optische Messung wurde erschwert durch die sehr geringe Löslichkeit der Harnsäure“. Hierzu ist folgendes zu sagen: Mit Rücksicht auf unsere Angaben in zahlreichen früheren Arbeiten beschränken wir uns hinsichtlich der Meßmethode auf einen Hinweis auf die hierfür wesentliche Arbeit<sup>11)</sup>, in der die Fehlergrenze auf 1–4% für den Extinktionskoeffizienten  $k$  angegeben wurde. Einen Beleg für die Richtigkeit bilden die einzeln aufgetragenen Meßpunkte der Absorptionskurven in den Figuren, die die Lage der Absorptionskurven völlig eindeutig bestimmen. Im übrigen schrieben wir in unserer Abhandlung ausdrücklich: „Obgleich die Harnsäure und deren Derivate nur sehr schwer in Wasser löslich sind — von der Harnsäure löst sich 1 Mol in etwa 7000 l Wasser —, war dank ihrer starken Lichtabsorption im Ultraviolett trotzdem eine Untersuchung möglich.“

Die oben angegebene Fehlergrenze gilt nämlich dann für die photographische Absorptionsmethode, wenn man bei der Verwendung der üblichen Schichtdicken der Absorptionsküvetten (0.1–5 cm) das Produkt aus Extinktionskoeffizient und Molkonzentration  $kc$  zwischen etwa 0.05 und 20 hält. Will man also die Lichtabsorption einer Verbindung messen, deren Extinktionskoeffizienten  $k$  im interessierenden Wellenbereich zwischen  $0.5 \times 10^3$  und  $2 \times 10^5$  liegen, wie dies bei der stark absorbierenden Harnsäure und ihren Derivaten der Fall ist, so kommt man bei Anwendung einer Molkonzentration  $c$  etwa gleich  $10^{-4}$  Mol/l in das für die Messung günstige Gebiet. Diese Konzentration, die bei normalen Temperaturen, selbst in sauren Lösungen, noch im Bereich der Löslichkeit der Harnsäure liegt, wurde bei unseren Messungen angewandt.

Dank der starken Lichtabsorption der Harnsäure war es also trotz ihrer geringen Löslichkeit möglich, die für die Lichtabsorptionsmessung günstigste Konzentration einzustellen, auf die man auch jede andere Verbindung mit einer Lichtabsorption von ähnlicher Stärke zur genauen Messung bringen müßte.

Der Einwand von Biltz gegen unsere Arbeitsmethode ist daher grundlos.

In seinem zweiten Einwand gegen die Art unserer — übrigens in der Absorptionsspektroskopie keineswegs neuartigen — Beweisführung bemerkt Biltz, daß sich unsere Aussagen nur auf das erste bei längeren Wellen

<sup>10)</sup> s. z. B.: H. Fromherz, Ztschr. Elektrochem. 43, 791 [1937].

<sup>11)</sup> H. Fromherz, Ztschr. physik. Chem. (B) 1, 301 [1928].

gelegene Absorptionsmaximum beziehen, daß aber eine Übereinstimmung für die Absorption im entfernteren Ultraviolett, wo bei einigen Verbindungen noch ein zweites Maximum auftritt, nicht vorhanden ist. Dies ist richtig. Nicht richtig ist aber der Schluß, daß damit unsere Beweisführung unrichtig oder auch nur mangelhaft sei: Bekanntlich liegen bestimmten Banden oder Bandengruppen bestimmte Atomanordnungen oder Atomgruppen (Chromophore) zugrunde. Wie oben geschildert, konnten wir nun feststellen, daß bei den Harnsäurederivaten die erste, langwelligere Absorptionsbande in gesetzmäßiger Weise eindeutig mit der Struktur des Harnsäureskeletts zusammenhängt, während die Absorption bei kürzeren Wellen aber offenbar von anderen Faktoren wesentlich und empfindlich beeinflußt oder überlagert wird. Das ist ja nicht verwunderlich; denn Biltz sagt selbst, „daß die Harnsäure ein kompliziertes, eigenartiges Gebilde ist, bei dem physikalische Effekte durch Überlagerung mehrerer Einflüsse verwickelt sein können“.

## 2) Cyanursäure.

Um gleichsam „ad oculos“ zu demonstrieren, daß die geringen Änderungen der Lichtabsorption der Harnsäure beim Übergang in Urat in alkalischer Lösung keineswegs die Annahme einer so tiefgreifenden strukturellen Änderung rechtfertigen, wie sie der Übergang von der Oxo-Form (Lactam-, „Keto“-Form) in die Oxy-Form (Lactim-, „Enol“-Form) darstellt, haben wir die Lichtabsorption der anderen, wohl am meisten untersuchten Verbindung, bei der eine Lactim-Lactam-Tautomerie vorliegt, der Cyanursäure, in saurer und alkalischer Lösung gemessen. Von der Cyanursäure (X) weiß man, insbesondere aus den Untersuchungen von A. Hantzsch<sup>12)</sup>, daß sie in saurer Lösung undissoziiert in der Oxo-Form, in alkalischer Lösung und bei höherer Temperatur dissoziiert als eine Art Pseudosäure in der Oxy-Form vorliegt; wohl am auffälligsten wird dies dadurch kundgetan, daß die sehr schwache Cyanursäure einen mit steigender Temperatur steigenden Temperaturkoeffizienten besitzt<sup>12)</sup>.

Die Schar der Lichtabsorptionskurven bei verschiedener Wasserstoffionenkonzentration sollte also bei der Cyanursäure, bei der eine strukturelle Änderung stattfindet, ein ganz anderes Bild geben als bei der Harnsäure, wenn unsere Schlußweise richtig ist. Das ist nun in der Tat der Fall.

In Abbild. 2 sind die Lichtabsorptionskurven der Cyanursäure in Wasser, in saurer und in alkalischer Lösung aufgetragen, und zwar im gleichen Maßstab wie die entsprechenden Kurven der Harnsäure in Abbild. 1. Man sieht auf den ersten Blick den großen Unterschied im Aussehen dieser Kurvenschar im Vergleich zu den Kurven der Harnsäure; man hat hier das typische Bild einer strukturellen Änderung in Abhängigkeit von der Wasserstoffionen-Konzentration.

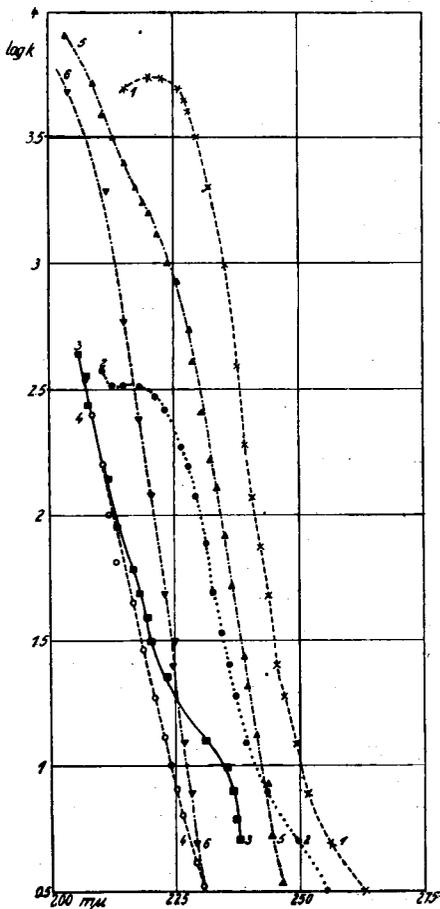
In wäßriger, fast gesättigter Lösung bei 20° ( $c = 2.35$  g/l; Sättigungskonz.  $c_s = 2.5$  g/l) besitzt die Cyanursäure eine Absorptionsbande bei 220 m $\mu$  in der Höhe  $\lg k_2 = 2.5$  (Abbild. 2, Kurve 2). In alkalischer Lösung aber, nämlich in einer  $n_{/10}$ -NaOH, steigt diese Bande rapid an auf eine Höhe von

<sup>12)</sup> B. **39**, 139 [1906]; Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **209**, 218 [1932].

$\lg k_1 = 3.75$  (Abbild. 2, Kurve 1); diese charakteristische Bande der Cyanursäure muß man also einer Oxy(„Enol“-)Form zuordnen. Erhöht man die Laugenkonzentration, nimmt man zum Beispiel eine  $n_{/1}$ -NaOH, so ändert sich die Höhe der Bande nicht mehr, ein Zeichen dafür, daß schon in der  $n_{/10}$ -NaOH die gesamte Cyanursäure in einer Oxy-Form vorliegt. Kurve 1 mit der Höhe  $\lg k_1 = 3.75$  stellt also die Lichtabsorption einer Oxy-Form dar. Aus dem Vergleich der Kurven 1 und 2 kann man den Gehalt an Oxy-Form in der wäßrigen Lösung quantitativ bestimmen. Der Bruchteil ist gegeben durch das Verhältnis  $k_2/k_1 = \text{antilog}(2.5 - 3.75) = \text{antilog}(0.75 - 2) = 0.056$ . In der wäßrigen Lösung sind also 5.6% der Cyanursäure in der Oxy- oder Lactim-Form vorhanden. Wenn dies richtig ist, muß man durch Zugabe von Säure die Oxy-Form weiter zurückdrängen, also die Bandenhöhe verringern können. Dies ist in der Tat der Fall: In  $n_{/1}$ -HClO<sub>4</sub> (Abbild. 2, Kurve 3) sinkt die Bande auf etwa  $\lg k = 1.2$ , entsprechend einem Gehalt von 0.3% Oxyform. In einer 7-n. HClO<sub>4</sub> (Abbild. 2, Kurve 4) wird der Gehalt an Oxy-Form noch weiter zurückgedrängt, so daß nur noch eine leichte Ausbuchtung der Lichtabsorptionskurve auf deren spurenweises Vorhandensein hinweist.

Dieser offensichtliche Kontrast in der Lichtabsorption der Cyanursäure und der Harnsäure dürfte deutlich zeigen, wieso man aus der Lichtabsorption der Harnsäure schließen muß, daß im Gegensatz zur Cyanursäure bei der Harnsäure in Lösung die tautomere Oxyform nicht in merklichen Mengen im Gleichgewicht vorkommt, auch nicht in alkalischen Lösungen.

\*) Auf der Abszisse sind die Wellenlängen in  $m\mu$ , auf der Ordinate die Extinktionskoeffizienten, bezogen auf ein Mol gelöste absorbierende Substanz und eine Schichtdicke von 1 cm, aufgetragen.



Abbild. 2. Cyansäure und Cyansäureester\*).

- Kurve 1. Cyanursäure in  $n_{/10}$ - und  $n_{/1}$ -NaOH.
- Kurve 2. Cyanursäure in fast gesättigter wäßriger Lösung; 20°.
- Kurve 3. Cyanursäure in  $n_{/1}$ -HClO<sub>4</sub>.
- Kurve 4. Cyanursäure in 7-n. HClO<sub>4</sub>.
- Kurve 5. Trimethylcyanursäureester (O-Methyl-Verbindung).
- Kurve 6. Trimethylisocyanursäureester (N-Methyl-Verbindung).

Man könnte nun durch Vergleich der Cyanursäure-Absorption in alkalischer Lösung mit den verschiedenen möglichen Cyanursäure-trimethylestern einen Hinweis darauf bekommen, welcher Art die Oxy-Form der Cyanursäure in alkalischer Lösung ist (Mono-, Di- oder Tri-Lactim-Form). Wir führten orientierende Versuche in dieser Richtung aus. Bei der Darstellung von *norm.*-Cyanursäuretrimethylester (*O*-Methyl-Verbindung) und von *iso*-Cyanursäuretrimethylester (*N*-Methyl-Verbindung) nach den in der Literatur angegebenen Methoden<sup>19)</sup> entsteht eine Reihe von Verbindungen, deren Mengenverhältnisse bei kleinen Änderungen der Versuchsbedingungen variieren; es wurde von zwei Verbindungen, deren Analysen auf Cyanursäuretrimethylester stimmten, und deren Schmelzpunkte innerhalb 2° mit den in der Literatur für *norm.*- bzw. *iso*-Cyanursäuretrimethylester angegebenen Schmelzpunkten von 135° bzw. 176° übereinstimmten, die Lichtabsorption gemessen (Abbild. 2, Kurve 5 und 6).

In Übereinstimmung mit der Absorption der Cyanursäure in saurer und alkalischer Lösung steht, daß die Lichtabsorption des *O*-Methylesters bei längeren Wellen als beim *N*-Methyl-Derivat liegt. Außerdem sieht man auch aus der Ausbuchtung der Absorptionskurve des *O*-Methylesters (Kurve 5) bei 220—230  $\mu$ , daß daselbst, also an der gleichen Stelle wie bei der Cyanursäure in alkalischer Lösung, eine Absorptionsbande liegt; allerdings ist sie niedriger und überlagert durch einen erneuten Absorptionsanstieg nach kürzeren Wellen. Andererseits liegt die Absorptionskurve des *N*-Methyl-Derivats höher als die der Cyanursäure in saurer Lösung. Diese Erscheinungen würden ihre eindeutige Erklärung finden, wenn die beiden als reine *O*- und *N*-Trimethyl-Verbindungen angesehenen, von uns untersuchten Körper in Wirklichkeit Gemische oder Mischester der *O*-Methyl- und *N*-Methyl-Form darstellen. Wir haben dies noch nicht nachgeprüft, können daher beim derzeitigen Stand der Versuche nach den Lichtabsorptionskurven die speziellere Frage, welche Oxy-Form der Cyanursäure in alkalischer Lösung vorliegt, nicht beantworten.

### Zusammenfassung.

Das Ergebnis unserer Lichtabsorptionsmessungen, daß die Harnsäure und ihre Salze, auch in alkalischer Lösung, stets in der Oxo-Form (Lactam-, „Keto“-Form) vorliegen, hat H. Biltz angegriffen und Argumente für eine Umwandlung der Harnsäure in eine Oxy-Form (Lactim-, „Enol“-Form) bei der Dissoziation und Salzbildung vorgebracht. Wir haben gezeigt, daß seine experimentellen Argumente nicht beweisend und seine Einwände gegen unsere Arbeitsweise und Schlußfolgerung unzutreffend sind.

Außerdem wurde am Beispiel der Cyanursäure, von der man namentlich aus Arbeiten von A. Hantzsch weiß, daß sie in einer Oxo-Form in saurer und in einer Oxy-Form in alkalischer Lösung vorliegt, gezeigt, wie auffallend sich ein System, bei welchem ein Gleichgewicht zwischen einer Oxy- und Oxo-Form vorliegt, durch seine Lichtabsorptionskurven auszeichnet. Der Bruchteil an Oxy-Form in einer praktisch gesättigten, wäßrigen Lösung der Cyanursäure konnte aus deren Lichtabsorptionskurve quantitativ bestimmt werden; er beträgt 5.6%.

<sup>19)</sup> A. W. Hofmann, B. 19, 2063 [1886]; Emil Fischer u. F. Frank, B. 30, 2616 [1897].