

### 336. Fritz Arndt und Bernd Eistert: Über die Tautomerie und Mesomerie der Carbonamid-Gruppe und deren Beziehungen zur Lichtabsorption sowie über *o*- und *p*-Oxy-azo-Verbindungen.

(Aus Ludwigshafen a. Rh. eingegangen am 27. Juli 1938\*.)

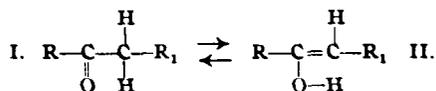
Neuerdings ist das Problem der Tautomerie der Carbonamid-Gruppe wieder stark in den Vordergrund des Interesses der Chemiker und der Physiko-Chemiker getreten. Insbesondere wird darüber diskutiert, ob und inwieweit zur Lösung dieser Frage rein chemische Methoden, z. B. die Diazomethan-Reaktion, geeignet sind, und welche Folgerungen sich aus physikalischen Methoden, z. B. vergleichenden Messungen der Lichtabsorption, ergeben<sup>1)</sup>.

In Anbetracht der großen Bedeutung, welche die Lichtabsorptions-Methode für die Lösung chemischer Fragen tatsächlich besitzt, erscheint es uns nützlich, aus dem gegebenen Anlaß auf einige allgemeine Gesichtspunkte hinzuweisen, die für die Beziehungen zwischen Lichtabsorption und Konstitution wesentlich, aber erst im letzten Jahrzehnt klar erkannt worden sind und daher heute meistens noch übersehen werden.

Einer der schönsten Erfolge optischer Messungen bestand in der Bestimmung von Keto-Enol-Gleichgewichten bei  $\beta$ -Diketonen und  $\beta$ -Ketonsäure-estern<sup>2)</sup>. Es zeigte sich, daß Refraktion und Absorption von Keto- und Enol-Form weitgehend verschieden sind, und daß man daher aus dem optischen Gesamtbefund die Gleichgewichtsprozente beider in einem vorliegenden Tautomerie-Gemisch in guter Übereinstimmung mit den durch chemische Methoden ermittelten Werten bestimmen kann.

Nach unseren heutigen Vorstellungen unterscheiden sich nun Keto- und Enol-Form derartigen Verbindungen konstitutionell in zweierlei Hinsicht voneinander:

- 1) Durch den Bindungsort eines Protons (Protomerie).
- 2) Durch das Bindungs(= Elektronen)-System (Elektromerie).



Über den ersten dieser beiden Faktoren, also über den Bindungsort des Protons (und ganz allgemein über die gegenseitige Lage von Atomkernen) geben die eigentlich optischen Methoden keinerlei Aufschluß: Die zu den Schwingungen ganzer Atome, d. h. Atomkerne, gehörenden Frequenzen liegen weit im Infrarot, werden also z. B. im Raman-Spektrum, nicht dagegen in den eigentlich optischen Spektren gefunden. Worüber diese letzteren, d. h. die Messungen im Sichtbaren und im Ultraviolett, Auskunft geben, ist das Elektronen-System<sup>3)</sup>.

Bei Keto-Enol-Tautomeren des obigen Typus I  $\rightleftharpoons$  II spielt diese Unterscheidung keine Rolle, weil hier die Protomerie und die Elektromerie zwangs-

\* Ergänzt am 15. September 1938.

<sup>1)</sup> Vergl. H. Fromherz u. A. Hartmann, B. **69**, 2420 [1936]; H. Biltz, ebenda S. 2750; E. Agallidis, H. Fromherz u. A. Hartmann, B. **71**, 1391 [1938].

<sup>2)</sup> Refraktion: s. K. H. Meyer u. F. G. Willson, B. **47**, 837 [1914]; UV-Absorption: E. Ch. C. Baly u. C. H. Desch, Ztschr. physik. Chem. **55**, 317 [1906]; A. Hantzsch, B. **44**, 1773 [1911].

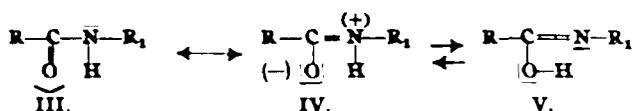
<sup>3)</sup> F. Arndt u. H. Scholz, A. **510**, 64, Fußn. 2 [1934].

läufig miteinander gekoppelt sind: Solange das fragliche Proton am C-Atom haftet (I), hat das Bindungs-System keine Möglichkeit zu einer elektromeren Verschiebung in Richtung auf das Enol-System (II)<sup>4)</sup>. Daher kommt es, daß man hier durch Messung des auf dem Elektronen-System beruhenden optischen Effekts gleichzeitig auch die protomere Beziehung zwangsläufig mitbestimmt.

Das gleiche gilt natürlich auch, wenn das fragliche Proton durch Alkyl ersetzt ist und dadurch zwei getrennt handhabbare Individuen vorliegen: Das optische Verhalten des Enoläthers stimmt mit dem des Enols, das des C-Alkyl-Derivates mit dem der Ketoform praktisch überein.

Dieser Umstand hat dann, im Verein mit dem Schematismus der älteren „Valenz“-Lehre, dazu geführt, daß man allgemein die optische Methode als „den sichersten Führer zur Erforschung von Tautomerie-Verhältnissen“ ansah, ohne dabei zwischen Protomerie und Elektromerie zu unterscheiden.

Bei der Carbonamid-Gruppe liegen nun die Verhältnisse nach dem heutigen Stande unserer Erkenntnisse anders als bei der Keto-Enol-Tautomerie der  $\beta$ -Diketone und der  $\beta$ -Ketonensäure-Ester, ein Unterschied, den das ältere „Valenz“-Schema nicht erkennen ließ:



In den Formeln symbolisiert jeder Strich ein Elektronen-Paar; bindende El.-Paare sind durch die üblichen Bindestriche, einsame El.-Paare durch Querstriche wiedergegeben<sup>5)</sup>. Man sieht, daß hier Protomerie und Elektromerie nicht mehr zwangsläufig miteinander gekoppelt sind<sup>6)</sup>. Es liegt dies daran, daß das N-Atom der Carbonamid-Gruppe noch ein einsames El.-Paar besitzt, welches in der älteren „Valenz“-Lehre unberücksichtigt blieb. Dieses El.-Paar kann, auch wenn das Proton am Stickstoff haften bleibt, grundsätzlich dieselbe elektromere Verschiebung eingehen, welche ein Kohlenstoff-El.-Paar einer Ketoform I erst nach Ablösung des an ihm haftenden Protons erleiden kann. M. a. W., der tatsächliche elektronische Zustand jeder Carbonamid-Gruppe NH-CO ist mesomer zwischen den Grenzformeln III und IV. Die fiktive Grenzformel IV stellt das „innere Salz“ des „Imidohydrins“ V dar. Die Beziehung zwischen III und IV ist reine Elektromerie, die zwischen IV und V reine Protomerie. Formeln III und IV beschreiben nicht zwei verschiedene Individuen, sondern begrenzen gemeinsam die El.-Verteilung eines einheitlichen Individuums, während V davon verschieden, d. h. mit ihm tautomer ist<sup>7)</sup>.

Im allgemeinen wird der tatsächliche Zustand des mesomeren Individuums III  $\longleftrightarrow$  IV von dem durch die Grenzformel III wiedergegebenen nicht sehr weit zugunsten des durch IV wiedergegebenen abweichen, weil das elektrische Feld des am Stickstoff haftenden Protons die Elektronen nach der Anordnung III „hinüberzieht“, oder, anders ausgedrückt, weil das durch

<sup>4)</sup> F. Arndt u. C. Martius, A. 499, 236 [1932].

<sup>5)</sup> s. B. Elstert, B. 71, 237 [1938].

<sup>6)</sup> F. Arndt u. C. Martius, A. 499, 237, Fußn. 1, Absatz 2 [1932].

<sup>7)</sup> F. Arndt, B. 63, 2963 [1930].

die Zwitterion-Formel IV angedeutete elektrische Moment der elektromeren Verschiebung III  $\rightarrow$  IV entgegenwirkt<sup>9)</sup>. Eine weitgehende Verschiebung des Elektronensystems in die in IV erscheinende Anordnung wird also im allgemeinen erst dann erfolgen können, wenn auch das Proton seinen Platz wechselt, d. h. wenn Tautomerisierung zu V erfolgt. Die gleichen Überlegungen gelten auch, wenn anstelle des Protons ein Alkyl tritt, also für das Isomerenpaar N-Alkylamid und Imido-Äther.

Das Übergewicht der Formel III in der Beschreibung des tatsächlichen mesomeren Zustandes der Carbonamid-Gruppe kann nun aber wesentlich vermindert werden, wenn die NH-CO-Gruppe einem System angehört, welches die Elektromerisierung auf IV hin begünstigt. Eine solche Begünstigung liegt dann vor, wenn die in IV erscheinende N=C-Doppelbindung Mitglied eines konjugierten Systems wird, an welchem die in III erscheinende C=O-Doppelbindung keinen Anteil hätte, und ganz besonders, wenn dabei ein Ringgebilde von „aromatischem“ Charakter entsteht. Eine solche „Aromatisierung“ ist mit einer erheblichen Verminderung des Energieinhaltes verbunden; man sieht, daß eine in ein zur Aromatisierung neigendes Ringsystem eingebaute NH-CO-Gruppe diese „Aromatisierungs-Tendenz“ in gewissem Grade befriedigen kann, auch ohne daß das Proton seinen Platz am Stickstoff verläßt. Wieweit im Einzelfalle diese Art der Befriedigung geht, und wie weit ihre mangelnde Befriedigung schließlich zur Überwindung des „prototropen Arbeitsaufwandes“<sup>10)</sup> und damit zu einer Tautomerisierung zu einer OH-Form führt, hängt in jedem Falle von den besonderen konstitutionellen Faktoren ab, die in der betr. Molekel zusammenwirken.

Was ergibt sich nun aus diesen, von der neueren Quantentheorie<sup>9)</sup> grundsätzlich bestätigten, aber ursprünglich aus chemischen Experimenten<sup>10)</sup> gefolgerten Überlegungen für die Beziehungen zwischen der Lichtabsorption und der Konstitution einer Verbindung, die Carbonamid-Gruppen enthält?

Denken wir uns zum besseren Verständnis ein der fiktiven Grenzformel IV wirklich entsprechendes Individuum, so würde sein optisches Verhalten und ebenso das seines N-Alkyl-Derivates praktisch übereinstimmen mit dem des Individuums V bzw. dessen O-Alkylderivates; eine schematische Auswertung dieses optischen Befundes nach dem älteren „Valenz“-Schema würde also zu dem Trugschluß führen, daß in dem erstgenannten Individuum IV das Proton am Sauerstoff haften. Dieses Beispiel bedeutet natürlich eine starke Übertreibung der tatsächlich möglichen Verhältnisse, aber man ersieht jedenfalls aus ihm, daß man sich im Falle der NH-CO-Gruppe davor hüten muß, aus optischen Messungen Rückschlüsse auf eine „Konstitution“ schlechthin zu ziehen, ohne anzugeben, welcher konstitutionelle Faktor durch die Messung erfaßt wird<sup>10)</sup>.

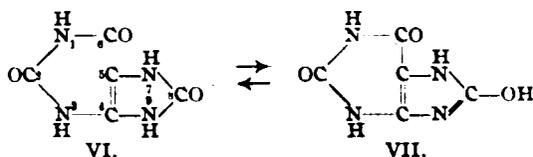
<sup>9)</sup> vergl. hierzu F. Arndt u. C. Martius, A. 499, 253 [1932].

<sup>10)</sup> s. u. a. E. Hückel, Ztschr. Elektrochem. 48, 769 [1937]; L. Pauling, Proceed. Nat. Acad. Sciences, USA. 18, 293 [1932] (C. 1933 I, 724).

<sup>10)</sup> Eine zusammenfassende Darstellung der experimentellen und theoretischen Grundlagen der neueren Vorstellungen findet sich in der soeben erschienenen Monographie von B. Eistert: „Tautomerie und Mesomerie“ (Enke, Stuttgart).

<sup>10)</sup> Ein schönes Beispiel für die richtige Auswertung optischer Messungen bei dem ganz ähnlich gelagerten Falle der N-Alkyl- $\gamma$ -pyridone findet sich bei K. v. Auwers, B. 63, 2111 [1930]; vergl. hierzu F. Arndt, ebenda S. 2963.

In den eingangs zitierten Arbeiten von Fromherz und Mitarbeitern einerseits, H. Biltz andererseits geht die Diskussion vor allem um die Frage, ob und wie weit die Harnsäure in der Carbonamidgruppe 8, 9 ihres Imidazol-Ringes eine Tautomerisierung unter Ausbildung einer OH-Gruppe in Stellung 8 erleidet.

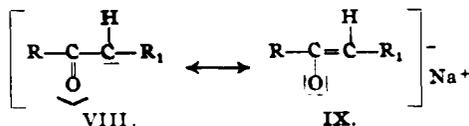


H. Biltz hatte gefunden, daß bei der Behandlung der Harnsäure und auch der 1.3.7-Trimethyl-harnsäure mit Diazomethan ausschließlich ein Methoxyl in Stellung 8 und daneben kein 9-Methyl-Derivat entsteht, und daraus geschlossen, daß die Acidität dieser Molekelstelle wesentlich dem Auftreten der 8-Oxy-Form VII zu verdanken sei. Fromherz erkennt dieses chemische Argument durchaus an; es besagt ja an sich nichts über das Mengen-Verhältnis, in welchem diese 8-OH-Form VII im Lösungsgleichgewicht neben VI auftritt. Fromherz zitiert hierzu folgende Stelle aus einer Abhandlung des einen von uns<sup>11)</sup> über das Verhalten tautomerieverdächtigter Verbindungen gegen Diazomethan:

„— wird dagegen nur *O*-Methyl-Derivat gefunden, so kann auch *CH*- und *NH*-Form auftreten, und es kann sogar die Bildung des *O*-Methyl-Derivates auf ‚indirekter Methylierung‘ beruhen.“

Die letzterwähnte Möglichkeit einer „indirekten Methylierung“<sup>12)</sup> kommt nun aber nur bei Aldehyd- und Keto-Carbonyl in Betracht; ein Carboxyl-Carbonyl, also auch das einer Carbonamid-Gruppe, erleidet keine indirekte Methylierung, sondern wird nach allen Erfahrungen nur dann methyliert, wenn es zuvor enolisiert. Die Biltzsche Schlußfolgerung ist also durchaus stichhaltig: Träger der Acidität dieser Stelle der Harnsäure-Molekel ist eine OH-Gruppe in Stellung 8. Zur Erklärung des Diazomethan-Befundes genügt das Auftreten von VII in Spuren, vorausgesetzt, daß die gleichzeitig fast ausschließlich vorliegende NH-Form VI zur Reaktion mit Diazomethan nicht sauer genug ist. In diesem Punkte besteht also keine Meinungsverschiedenheit zwischen allen Beteiligten. Die eigentliche Schwierigkeit liegt vielmehr in folgendem:

Würde es sich um eine Keto-Enol-Tautomerie handeln, so müßte eine Verbindung, die schon im freien Zustande (d. h. in neutralem oder schwach saurem Medium) zu einem Bruchteil freiwillig unter Überwindung des prototropen Arbeitsaufwandes enolisiert, in alkalischem Medium, wo infolge Ablösung des Protons der prototrope Arbeitsaufwand wegfällt, vollständig in ein mesomeres Anion VIII  $\longleftrightarrow$  IX verwandelt werden, dessen El.-System weitgehend der Enolatformel IX entspricht:



<sup>11)</sup> F. Arndt, Istanbul Üniv. Fak. Mecmuası [Rev. Fac. Sciences Univ. Istanbul] 1, 8 [1936]. <sup>12)</sup> Ausführliches hierüber s. E. Arndt u. C. Martius, A. 490, 250 [1932].

Wenn also im freien „Keto-Enol“-Gleichgewicht  $I \rightleftharpoons II$  ganz überwiegend die Ketoform I vorliegt, so muß sich das El.-System und damit auch die Lichtabsorption beim Übergang von schwach saurem zu stark alkalischem Medium tiefgreifend ändern, und zwar in gleichem Sinne wie beim Übergang von Keto-Acetessigeste in Enol-Acetessigeste.

Fromherz und Mitarbeiter finden nun, daß sich die Lichtabsorption der Harnsäure beim Übergang von schwach saurem zu alkalischem Medium nur unwesentlich ändert, ja daß sie sogar etwas in der erwarteten entgegengesetzten Richtung verschoben wird. Würde man nun die für die Keto-Enol-Tautomerie des Acetessigesters gültigen Überlegungen einfach auf die Carbonamid-Gruppe übertragen dürfen, so würde dieser optische Befund nicht nur besagen, daß eine freie OH-Form höchstens in Spuren auftreten könne, sondern er würde u. E. sogar deren Vorhandensein vollständig ausschließen, also dem Diazomethan-Befund widersprechen: Denn wenn nicht einmal bei der Salzbildung das El.-System sich änderte, so wäre das ein Zeichen dafür, daß überhaupt kein elektromerer Effekt da ist, der eine Enolisierung unter Leistung des protropen Arbeitsaufwandes bewirken könnte.

Eine solche Übertragung der für die Keto-Enol-Tautomerie des Acetessigesters gültigen Überlegungen auf das System der Carbonamid-Gruppe ist aber, wie bereits angedeutet, nicht möglich. Die optischen Befunde von Fromherz beweisen eindeutig, daß das Elektronen-System der Harnsäure und des Urat-Anions nicht wesentlich verschieden sind. Weiterhin folgt aus den Befunden von Fromherz, daß die Absorption des Urat-Anions praktisch mit der der 1.3.7.9-Tetramethyl-harnsäure zusammenfällt, daß also das Elektronensystem sowohl der freien Harnsäure wie des Urat-Anions praktisch das gleiche ist wie das der 1.3.7.9-Tetramethyl-harnsäure. Damit ist aber nichts über die Feinstruktur der drei Verbindungen gesagt. Insbesondere folgt daraus nicht, daß sie in der „vollkommenen Oxo-Form“ entspr. VI vorliegen<sup>12)</sup>, denn nach den obigen Ausführungen hat die Bindung eines Methyls an den Stickstoff einer Carbonamid-Gruppe durchaus nicht die Folge, daß damit das Elektronensystem eindeutig auf die Oxo-Form festgelegt wird.

Besonders interessant ist der jetzt von Fromherz herbeigezogene Vergleich der Harnsäure mit der Cyanursäure. Fromherz und Mitarbeiter finden nämlich, daß die Absorption der Cyanursäure beim Übergang von schwach saurem zu alkalischem Medium tatsächlich eine ähnlich starke Verschiebung und Formänderung erfährt wie beim Übergang eines Ketons in das betr. Anion, in dessen Mesomerie die Enolatform überwiegt. Die Autoren sehen hierin das Gegenbeispiel zur Harnsäure: Bei der Cyanursäure tritt beim Übergang in das Salz-Anion eine konstitutionelle Veränderung ein, welche im Falle der Harnsäure unterbleibt.

Diese Folgerung ist tatsächlich unvermeidlich, aber nur bezüglich des Elektronensystems beider Verbindungen. Dagegen folgt daraus nicht, daß das bei der Harnsäure sich nicht ändernde Elektronensystem das der

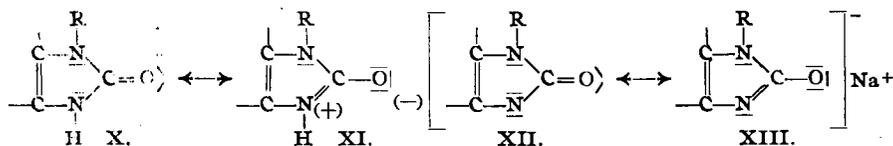
<sup>12)</sup> In einer Diskussion mit Hrn. Fromherz ergab sich, daß mit dem Ausdruck „vollkommene Oxo-Form“ in den Fromherzschen Arbeiten jeweils nur auf die übliche Strukturformel der 1.3.7.9-Tetramethyl-harnsäure Bezug genommen wurde. H. Biltz hatte dagegen bereits auf eine Verfeinerung dieser Formel im Sinne einer „Betailisierung“ (gemeint ist: Zwitterion-Bildung) hingewiesen.

Oxo-Form VI sein müsse. Wir deuten vielmehr die Befunde sowohl von Fromherz wie von H. Biltz einheitlich wie folgt:

Bei den drei, im Ringe der Cyanursäure aufeinander folgenden Carbonamid-Gruppen ist die gemeinsame „Aromatisierungstendenz“ verhältnismäßig gering; die Tatsache, daß Cyanursäure mit Diazomethan ausschließlich *N*-Trimethyl-cyanursäure liefert<sup>14)</sup>, beweist, daß der elektromere Effekt der Molekel in neutraler Lösung nicht ausreicht, um auch nur einen Bruchteil der Protonen vom Stickstoff an den Sauerstoff zu „heben“. Deshalb muß in der demnach ausschließlich vorliegenden NH-Form das Elektronensystem der drei Carbonamid-Gruppen sehr weitgehend auf seiten der Grenzformel III liegen.

In wäßriger Lösung liegt die Cyanursäure natürlich z. Tl. in Form ihrer Ionen vor; neben der Absorption der freien *NH*-Form tritt also, wie Fromherz und Mitarbeiter fanden, noch eine andere auf, welche als die des Cyanurat-Anions anzusprechen ist. Für das Auftreten freier (undissoziierter) *OH*-Form liefert der optische Befund keinen Beweis. Die saure Natur der freien Cyanursäure ist vielmehr, wie gesagt, reine N-H-Acidität: Das Proton ist infolge der induktiven Wirkung der beiden, die NH-Gruppe einschließenden CO-Gruppen direkt vom Stickstoff abionisierbar<sup>8)</sup>.

Der Imidazolring der Harnsäure dagegen hat eine recht große Aromatisierungstendenz. Das liegt daran, daß hier von vornherein eine Doppelbindung (zwischen 4 und 5) da ist. Die beiden Stickstoff-Atome in 7 und 9 besitzen je ein einsames El.-Paar, und diese zweimal zwei Elektronen können mit dem  $\pi$ -Elektronenpaar der Doppelbindung zwischen 4 und 5 gemeinsam eine „abgeschlossene Gruppe von sechs  $\pi$ -Elektronen“ („aromatisches Sextett“) bilden<sup>15)</sup>. Der hierbei frei werdende „Energie-Sonderanteil“ (resonance energy) reicht offenbar aus, um in neutraler Lösung wenigstens bei einem kleinen Teil der Molekeln den Transport des Protons von 9 nach 8 unter Bildung von VII zu leisten, im übrigen aber auch bei den in der *NH*-Form vorliegenden Molekeln der Harnsäure sowie bei ihren 9-Alkyl-Derivaten das El.-System der Carbonamidgruppe 8,9 weitgehend in Richtung auf die zwitterionische Grenzformel XI zu verschieben [Gründe dafür, warum diese Verschiebung zwischen 8 und 9 vor der an sich auch denkbaren zwischen 7 und 8 bevorzugt ist, sind von H. Biltz<sup>16)</sup> ausführlich dargelegt worden]:



(In den Formeln ist nur der uns hier interessierende Imidazol-Ring der Harnsäure dargestellt.)

Wird nun in alkalischem Medium in dem größten Teil der Harnsäuremolekeln das Proton vom Stickstoff abgelöst, so ist der nunmehr im

<sup>14)</sup> F. C. Palazzo u. G. Scelsi, Gazz. chim. Ital. **38** I, 664 [1908].

<sup>15)</sup> Die quantentheoret. Begründung hierzu s. bei E. Hückel, Ztschr. Elektrochem. **43**, 779 [1937]; vergl. auch E. Bamberger, B. **24**, 1758 [1891] u. W. Hückel, „Theoret. Grundlg. d. Organ. Chemie“, 2. Aufl. Bd. I, S. 394 [1934].

<sup>16)</sup> Journ. prakt. Chem. N. F. **145**, 88 [1936].

Urat-Anion XII $\leftrightarrow$ XIII sich einstellende mesomere Zustand von dem schon vorher und von dem im 9-Methyl-Derivat vorliegenden nicht wesentlich verschieden. Dies erklärt die Fromherzchen Befunde bei der Harnsäure. Wir vermuten sogar, daß die von Fromherz festgestellte geringe Verschiebung der Absorption in entgegengesetzter Richtung auf das Konto der vor der Urat-Bildung vorhandenen geringen Menge 8-Oxy-Form zu setzen ist: Die Bindung des Protons an den Sauerstoff (zu VII) verschiebt das El.-System natürlich weiter nach der Grenzanordnung XIII, als dies im mesomeren Urat-Anion XII $\leftrightarrow$ XIII der Fall ist, welches sich aus VII sowohl wie aus X $\leftrightarrow$ XI bildet.

Werden dagegen in der Cyanursäure die Protonen vom Stickstoff durch Alkali abgelöst, so wird damit deren elektrische Feldwirkung beseitigt, die bisher einer Elektromerisierung in Richtung auf IV im Wege stand, und welche durch die nur geringe Aromatisierungstendenz des Cyanursäure-Ringes nicht überwunden werden konnte. Hier tritt also die starke Änderung des Elektronen-Systems und damit der Lichtabsorption, welche in der Harnsäure bereits durch die „Betainisierung“ vorweggenommen war, erst in alkalischem Medium ein (bzw. bei der Ionisierung in wäßriger Lösung, s. oben).

Die gegebene Deutung wird sowohl den chemischen wie den optischen Ergebnissen gerecht. — In diesem Zusammenhange sei darauf hingewiesen, daß die zunächst aus chemischen Gründen<sup>7)</sup> gefolgerte Mesomerie der Carbonamid-Gruppe entspr. III $\leftrightarrow$ IV in manchen Fällen, z. B. beim Harnstoff, inzwischen auch aus physikalischen Messungen abgeleitet wurde, nämlich aus den Dipol-Momenten<sup>17)</sup> und aus magnetischen Beobachtungen<sup>18)</sup>.

Das klassische Beispiel für die Anwendung optischer Methoden auf eine Verbindung mit einer Carbonamid-Gruppe ist bekanntlich das Isatin. Aus dem Vergleich der Absorptionskurven des freien Isatins mit denen seines *O*- bzw. *N*-Methyl-Derivates hatte Hartley<sup>19)</sup> seinerzeit gefolgert, daß das Isatin die gleiche „Konstitution“ habe wie sein *N*-Methyl-Derivat, und daß es von seinem *O*-Methyl-äther konstitutionell völlig verschieden sei. In neuerer Zeit hat sich nun gezeigt<sup>20)</sup>, daß Hartley einem Irrtum zum Opfer gefallen war: Sein „*O*-Methyl-äther“ war unrein bzw. teilweise zersetzt. Die Absorption des reinen *O*-Methyl-isatins XVI läßt nur geringe Unterschiede gegenüber der des freien und des *N*-Methyl-isatins erkennen<sup>20)</sup>. Daraus folgt, daß die El.-Systeme aller drei Verbindungen nicht erheblich voneinander verschieden sein können. Die von Hartley gezogenen Folgerungen über die „Konstitution“ des Isatins sind damit hinfällig geworden: Die optische Methode gestattet hier überhaupt keine Entscheidung zwischen der NH- und der OH-Formel. Die einzige Folgerung, die man aus den neuen Absorptions-Ergebnissen ziehen muß, betrifft das *N*-Methyl-isatin: Da dessen Absorption etwa gleich der des *O*-Methyl-äthers XVI ist, müssen auch die beiden El.-Systeme einander weitgehend

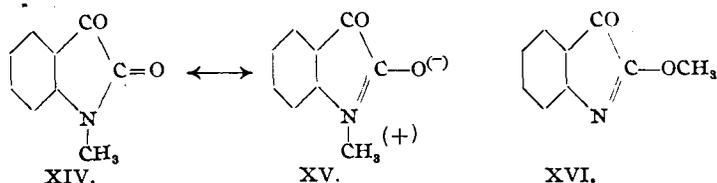
<sup>17)</sup> W. D. Kumler u. C. W. Porter, Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 2549 [1934].

<sup>18)</sup> A. Clow, Trans. Faraday Soc. **33**, 381 [1937].

<sup>19)</sup> W. N. Hartley u. J. J. Dobbie, Journ. chem. Soc. London **75**, 640 [1889].

<sup>20)</sup> R. G. Ault, E. L. Hirst u. R. A. Merton, Journ. chem. Soc. London **1935**,

entsprechen; d. h. an der Mesomerie  $XIV \leftrightarrow XV$  des *N*-Methyl-isatins muß die zwitter-ionische Formel XV stark beteiligt sein.



(Vereinfachte Schreibweise, unter Weglassung aller einsamen El.-Paare.)

Die Tautomerie des freien Isatins bleibt vorerst ein ungelöstes Problem, denn man kann hier die Diazomethan-Reaktion nicht ohne weiteres heranziehen. Die 3-ständige CO-Gruppe des Isatins gibt nämlich Anlaß zu interessanten anderweitigen Umsetzungen mit Diazomethan<sup>21)</sup>. Röntgen-optische Untersuchungen am festen Isatin lassen aber erkennen, daß dort eine „intermediate form between the truly lactam and the truly lactim“, also Tautomerie und Mesomerie zugleich, vorliegt<sup>22)</sup>.

Die für den Fall der Carbonamid-Gruppe erörterten Verhältnisse finden sich übrigens in ähnlicher Weise bei vielen anderen Systemen wieder, bei denen gleichfalls eine Tautomerie zwischen *NH*- und *OH*-Form möglich ist; z. B. bei den  $\gamma$ -Pyridonen<sup>7)</sup> und den Chinolonen<sup>21)</sup> und vor allem bei den *o*- und *p*-Oxy-azo-Verbindungen<sup>23)</sup>. In einem genauer untersuchten Falle des letzteren Verbindungstyps, dem sog.  $\beta$ -Phenyl-azo- $\alpha$ -naphthol<sup>24)</sup><sup>25)</sup>, herrscht sogar fast völlige Übereinstimmung mit den oben dargelegten Verhältnissen im Imidazol-Ring der Harnsäure. Die genannte Verbindung liefert nämlich mit Diazomethan quantitativ ihren *O*-Methyl-äther XIX<sup>26)</sup>. Gleichwohl kann die dem Methyl-äther XIX zugrunde liegende *OH*-Form im Lösungsgleichgewicht nur zu geringem Anteil zugegen sein, denn die nicht-methylierte Verbindung zeigt eine andere Absorption als der *O*-Methyl-äther XIX, aber praktisch die gleiche wie ihr *N*-Phenyl-Derivat<sup>24)</sup>. Im Tautomeriegleichgewicht des  $\beta$ -Phenyl-azo- $\alpha$ -naphthols überwiegt also die *NH*-Form, die man als „*o*-Chinon-phenylhydrazon“ bezeichnen darf, wenn man nur die gegenseitige Lage der Atome ausdrücken will. Das Elektronensystem sowohl der freien *NH*-Verbindung wie ihres *N*-Substitutionsproduktes entspricht aber nicht starr der „reinen Chinon-Formel“ XVII, denn die „Aromatisierungstendenz“ des gesamten Systems bedingt eine Verlagerung der  $\pi$ -Elektronen-Wolke von XVII in Richtung auf die benzoide, zwitterionische Grenzformel XVIII.

Dem Diazomethan-Befund und den sonstigen chemischen Argumenten, die namentlich K. v. Auwers<sup>26)</sup> für die „azoide Konstitution“ aller *o*- und *p*-Oxyazo-Verbindungen angeführt hat, wird natürlich auch ein Gleichgewichtsgemisch gerecht, in welchem geringe Mengen *OH*-Form vorliegen<sup>26)</sup>;

<sup>21)</sup> F. Arndt, B. Eistert u. W. Ender, B. **62**, 48 [1929].

<sup>22)</sup> E. G. Cox, T. H. Goddwin u. A. I. Wagstaff, *Proceed. Roy. Soc. London*, Ser. A **157**, 399 [1936].

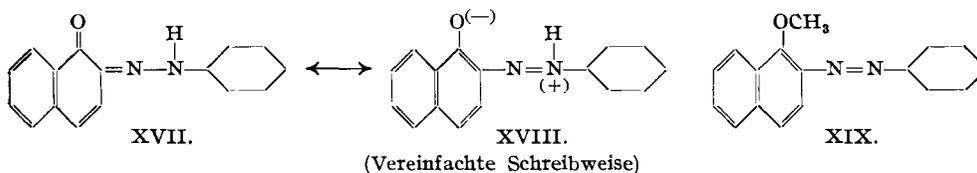
<sup>23)</sup> Vergl. Vortrag B. Eistert, Chemiedozenten-Tagung Basel 1935, Referat: *Angew. Chem.* **49**, 33 [1936]; C. R. Bury, *Journ. Amer. chem. Soc.* **57**, 2116 [1935].

<sup>24)</sup> A. Burawoy u. J. Markowitsch, A. **503**, 183 [1933].

<sup>25)</sup> R. Kuhn u. F. Bär, A. **516**, 147 [1934].

<sup>26)</sup> A. **505**, 283 [1933].

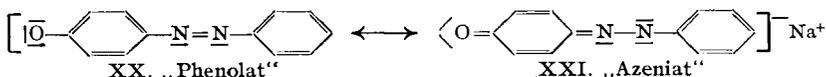
den vom gleichen Autor beigebrachten physikalischen Gründen für das Vorliegen eines azoiden Bindungssystems jedoch entspricht auch die NH-Form, wenn an ihrer Mesomerie XVII  $\leftrightarrow$  XVIII die Zwitterion-Formel XVIII stark beteiligt ist.



Es sei bemerkt, daß bereits von Slotta und Franke<sup>27)</sup> sowie R. Kuhn<sup>28)</sup> für die sog. *o*- und *p*-Oxy-azo-Verbindungen zwitterionische Formeln entspr. XVIII vorgeschlagen wurden. In dieser starren Ausschließlichkeit war diese Formel natürlich nicht haltbar<sup>25)</sup>. In der Mesomerie-Vorstellung erscheint Formel XVIII nur als (fiktive) Grenze der Elektronenpaar-Verteilung neben der „üblichen“ chinoiden Formel XVII, der gleichfalls nur die Bedeutung einer (fiktiven) Grenzformel zukommt.

Die für das sog.  $\beta$ -Phenyl-azo- $\alpha$ -naphthol angestellten Überlegungen gelten selbstverständlich nur sinngemäß auch für andere *o*- und *p*-Oxy-azo-Verbindungen. Es sind in dieser Körperklasse natürlich auch Vertreter möglich, welche „reine Chinon-Hydrazone“ sind in dem Sinne, daß eine OH-Form vollständig fehlt; ja, es sind auch Fälle möglich, in welchen die ausschließlich vorhandene NH-Form so sauer ist, daß sie mit Diazomethan unter Bildung des *N*-Methyl-Derivates reagiert (entspr. der Cyanursäure!). Viele Oxy-azoverbindungen dürften andererseits praktisch vollständig in der OH-Form vorliegen. Bestimmend für all dies sind im wesentlichen die im Molekül vorhandenen Substituenten.

Die aus den sog. *o*- und *p*-Oxy-azo-Verbindungen mit Alkali entstehenden Anionen sind in jedem Falle mesomer zwischen der Phenolat- und der „Azeniat“-Formel XX  $\leftrightarrow$  XXI, da nach erfolgter Abionisierung des Protons kein prototroper Arbeitsaufwand mehr da ist, um dem elektromeren Effekt der  $\pi$ -Elektronenwolke entgegenzuwirken<sup>23)</sup>:



Es sei erwähnt, daß aus der Verschiebung der Absorption gewisser Oxy-azo-Verbindungen bei Alkali-Zusatz bereits von Uemura<sup>29)</sup> geschlossen wurde, daß hierbei „*N*-Salze“ XXI entstünden; in der Mesomerie-Vorstellung ist XXI nur eine (fiktive) Grenze der El.-Anordnung, die neben der (ebenfalls fiktiven) Grenzformel XX die wirkliche Verteilung der  $\pi$ -Elektronenwolke eingrenzend beschreibt<sup>30)</sup>.

<sup>27)</sup> K. H. Slotta u. W. Franke, B. **64**, 89 [1931].

<sup>28)</sup> R. Kuhn, Naturwiss. **20**, 622 [1932].

<sup>29)</sup> Uemura u. Mitarb., Bull. chem. Soc. Japan; zitiert nach K. v. Auwers, A. **505**, 289 [1933].

<sup>30)</sup> Über „Chelation“ (H-Brücken-Bildung, „hydrogen bonds“) bei *o*-Oxy-azo-Verbindungen s. B. Eistert: „Tautomerie und Mesomerie“, S. 169; über Metallkomplexe ebenda S. 164 u. 191.

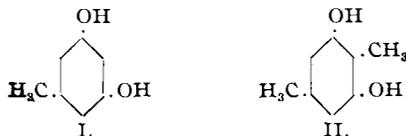
Die Verfasser glaubten, bei dem gegebenen Anlaß einmal ausführlicher auf die neuen Gesichtspunkte hinweisen zu sollen, die sich aus der Verfeinerung unserer Vorstellungen über die „Konstitution“ durch den Mesomerie-Begriff für manche bisher umstrittene Probleme ergeben. Die optischen Untersuchungs-Methoden sind Vergleichs-Methoden; keine Konstitutionsformel hätte auf optischem Wege gefunden werden können, wenn nicht vorher auf chemischem Wege Konstitutionsformeln für andere Verbindungen erschlossen worden wären, mit denen der optisch untersuchte Stoff verglichen wird. Es kam uns darauf an, zu zeigen, daß die Mesomerie-Vorstellung scheinbare Widersprüche zu klären imstande ist und die Zusammenhänge zwischen „Konstitution“ und Lichtabsorption deutlicher erkennen läßt.

Istanbul und Ludwigshafen a. Rh., Juli/August 1938.

### 337. F. Henrich: Über die Autoxydation des Orcins und *p*-Xylorcins in alkalischer Lösung.

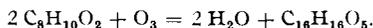
[Aus d. chem. Universitäts-Laborat. Erlangen.]  
(Eingegangen am 2. September 1938.)

Vor einer Reihe von Jahren hatte ich gefunden<sup>1)</sup>, daß sich eine alkalische Lösung von Orcin (I) beim Stehenlassen an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff dunkel färbte. Nach Beendigung der Oxydation konnte aus dieser Lösung zuerst in pechartiger, später in krystallisierter Form ein Körper erhalten werden, dessen Analyse und Molekulargewichtsbestimmung auf die Formel  $C_{14}H_{12}O_5$  stimmte, und der Derivate dieser Formel gab (s. l. c.).



Als die **Versuche auf ein** Homologes des Orcins, das *p*-Xylorcin II (auch  $\beta$ -Orcin genannt) **ausgedehnt** wurden, ergaben sich **ähnliche Erscheinungen**, aus **denen dann auch** der Bildungsmechanismus der Oxydationsprodukte **abgeleitet werden konnte**.

Ließ man eine Lösung von *p*-Xylorcin in verd. Kalilauge einige Tage an der Luft stehen, so schied sich das schwer lösliche Kaliumsalz eines Oxydationsproduktes ab. Dadurch blieb die Oxydation auf dieser Stufe stehen. Analyse des Kaliumsalzes sowie Analyse und Molekulargewichtsbestimmung des daraus abgetrennten Körpers zeigten, daß ihm die Formel  $C_{16}H_{16}O_5$  zugrunde liegen mußte. Er konnte danach durch Oxydation des *p*-Xylorcins nach folgender Gleichung entstanden sein:



Aus 2 Mol.  $C_8H_{10}O_2$  hatte sich also bei der Oxydation 1 Mol. mit der doppelten Anzahl von Kohlenstoffatomen gebildet. Der neue Körper gab ein Triacetylderivat, wodurch bewiesen war, daß auch noch ein Wasserstoffatom des Benzolkerns zur Hydroxylgruppe oxydiert worden war.

. <sup>1)</sup> B. 48, 485 [1915].