

die Abspaltung von Bromwasserstoff bei der Zersetzung des Natriumsalzes dieser Säure in einfacher Weise zurückführen. Nicht ohne Interesse werden im Uebrigen Versuche sein um festzustellen, ob sich wirklich, wie es nach mancherlei Beobachtungen der Fall zu sein scheint, die eine Isomere unter Umständen in die andere überführen lässt.

Freiburg i. B., im Februar 1895.

CL. Zur sogenannten Tautomerie;

von

Ad. Claus.

Das erste Beispiel für die Thatsache, dass sich von ein und derselben Verbindung durch Substitution des nämlichen Wasserstoffatoms zwei structurisomere Reihen von Derivaten ableiten — also, wenn man so will, das erste Beispiel von Tautomerie, das in unserer Literatur bekannt geworden und zur Discussion gekommen ist, bildete die Cyansäure, resp. die Cyanursäure. Die Beobachtung, dass von diesen Säuren je zwei Reihen von Estern deriviren, welche ihren Umsetzungsreactionen nach zweifellos zwei verschiedenen Structurformeln entsprechen, gab vor nahezu 19 Jahren die Veranlassung, die Constitution der Cyansäure etc. in nähere Erwägung zu ziehen. Der namentlich von Nencki¹⁾ und Fleischer²⁾ geltend gemachten Ansicht, dass diese Säuren nicht mehr als die Hydroxylverbindungen der Cyan-, resp. der Tricyan-Gruppe aufgefasst werden dürften, sondern dass ihnen vielmehr die Structur von Imidderivaten des Carbonyls zuerkannt werden müsste, trat ich bereits damals mit der wörtlichen Ausführung³⁾ entgegen:

„dass, soweit es sich um die nur in einer Form bekannten Cyansäure- und Cyanursäure-Verbindungen — also in erster Linie um die Hydrate, d. h. um die Wasserstoffverbindungen — handelt, eine Entscheidung zu Gunsten

¹⁾ Ber. 9, 244, 1008, 1552.

²⁾ Das. S. 436, 988, 1459.

³⁾ Das. S. 1165; vergl. auch daselbst S. 722.

der einen $\left(\begin{smallmatrix} \text{C}^{\text{N}} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}\right)$, oder der anderen $\left(\begin{smallmatrix} \text{C}^{\text{O}} \\ \text{NH} \end{smallmatrix}\right)$ Formel zu treffen nach meiner Ansicht weder beweisende noch zwingende Gründe vorliegen; denn die meisten Reactionen lassen sich gleich leicht nach beiden Ansichten ableiten, und wenn einzelne mehr für die eine Auffassung zu sprechen scheinen, so lassen sich auch wieder andere Thatsachen anführen, die die andere Formel wahrscheinlicher zu machen scheinen.“

Die später zeitweise wiederholten Versuche, eine zweite Cyansäure etc. als Hydrat aufzufinden oder darzustellen, sind längst aufgegeben und die oben citirte Anschauung, wie sie schon damals von mir ausgesprochen ist, „dass in dem einen Cyansäurehydrat beide Structurformeln sammt den ihnen zugehörigen Reactionen zugleich ihre Vertretung finden“ wird wohl gegenwärtig als die allgemein anerkannte zu bezeichnen sein, wie es ja in durchaus analoger Weise heute in der organischen Chemie für ganze Körpergruppen feststeht, dass bei denselben, solange es sich um die einfachen Wasserstoffverbindungen handelt, bestimmte Structurverschiedenheiten, die sich theoretisch construiren lassen, nicht in besonderen Isomeren ihren Ausdruck erhalten, sondern in ein und derselben Substanz vereinigt erscheinen, während dieselben Structurunterschiede, sobald an die Stelle des Wasserstoffatoms ein Alkylrest oder dergl. getreten ist, sofort ihre Rechte geltend machen und sich durch Isomerie zu erkennen geben.

Bekanntlich hat man für diese Erscheinung in der Bezeichnung „Tautomerie“ oder „Desmotropie“ einen Namen erfunden und auch versucht, namentlich mit zwei Anschauungen einer Erklärung derselben näher zu kommen. Beide Anschauungen setzen voraus, dass auch in diesen, nur in einer einzigen einheitlichen Form bekannten Wasserstoffverbindungen doch einer jeden Structurformel ein besonderes Isomeres zugehört und entspricht, und während nach der einen, zuerst von Laar entwickelten Annahme die beiden Bindungsformen für Wasserstoff so schnell wechseln sollen, dass sie beide so gut wie beständig (!) dem tautomeren Stoff zukommen, — nimmt die andere Ansicht, wenn ich recht verstehe, an, dass eine solche tautomere Substanz an und für sich ein im Gleich-

gewicht befindliches Gemisch von beiden Isomeren ist, in welchem aber unter gewissen Verhältnissen die eine oder die andere Form sehr überwiegt.

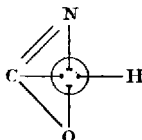
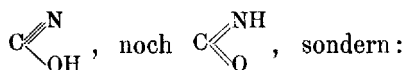
Man muss gestehen, den Eindruck einer ungezwungenen oder gar einer natürlichen Erklärung machen beide Anschauungen nicht. Suchen sie doch eigentlich mehr die klare Thatsache, dass die betreffenden Wasserstoffverbindungen notorisch einheitliche, chemisch scharf definirte Substanzen sind, die in einer isomeren Form darzustellen auf keine Weise gelingt, zu verdunkeln und zu verhüllen, anstatt direct den logischen Schluss zu ziehen, dass in den sogenannten tautomeren Stoffen das Wasserstoffatom als Bestandtheil eine wesentlich andere Rolle spielt, als z. B. eine Methylgruppe oder dergl., und dass daher für das erstere wohl eine andere Form wie der Function so auch der Bindung, d. h. ein anderer Bindungszustand vorauszusetzen ist, als wie für Bestandtheile der letzteren Art.

Zu einer einfachen Auffassung in dem letzteren Sinn wird man leicht und geradezu von selbst geführt, sobald man sich von der althergebrachten, aber ebenso überflüssigen Hypothese emancipirt, nach der die Ausgleichung der chemischen Affinität immer nur zwischen je zwei Elementaratomen stattfinden soll. Ueber diesen Gegenstand habe ich schon früher¹⁾ bei der Discussion der Benzolformel meine Ansicht zu entwickeln Gelegenheit genommen und ich beabsichtige daher nicht, hier eingehender darauf zurückzukommen. — Wie in dem peripherisch geschlossenen Sechsring des Benzolkernes die sechs Kohlenstoffatome ausser dieser Ringschliessung noch durch je eine dritte Valenz zu der gemeinschaftlichen, inneren Centralbindung, der specifisch aromatischen Bindungsform, verbunden sind, so kann auch, ohne dass zugleich eine Ringschliessung der betreffenden Atome vorliegt, unter bestimmten Umständen eine derartige gemeinschaftliche Bindung von vier, vielleicht auch von mehr Elementaratomen mittelst je einer Valenz zu einem centralen Zusammenhalt statt haben. Präcisirt man die speciellen Bedingungen für diese quadri-valente Bindungsform, den bis heute bekannten Thatsachen entsprechend, zunächst dahin, dass drei von diesen Elementar-

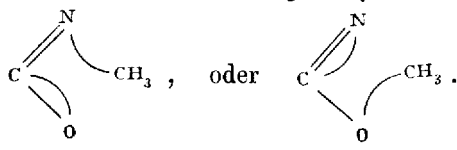
¹⁾ Dies. Journ. [2] 43, 329 ff.—333.

atomen mehrwerthige Atome, wie C—N—O—S etc., sein und ausserdem in einer bestimmten directen Bindung mit einander stehen müssen, während das vierte Elementaratom Wasserstoff (in manchen Fällen vielleicht auch Na—K—Ag etc.?) sein muss, so erhält man ein klares Bild dafür, wie es kommt, dass bei tautomeren Substanzen die beiden, für die Alkylderivate etc. jedesmal zwei verschiedene isomere Substanzen repräsentirenden, Structurformeln für die Wasserstoffderivate zu einem und demselben, identischen Schema zusammenfallen. —

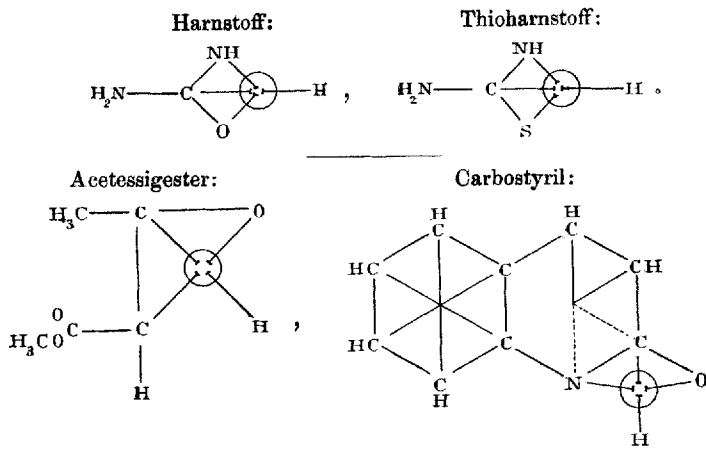
Die Cyansäure entspricht dann, um aus den wichtigsten Gruppen tautomerer Stoffe einige Beispiele kurz zu entwickeln, weder der Formel:



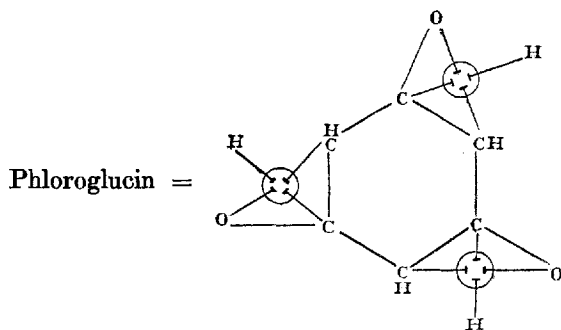
d. h. das Wasserstoffatom wird in seiner Affinität weder durch eine einzelne Sauerstoffvalenz, noch durch eine einzelne Stickstoffvalenz gebunden, sondern es befindet sich mit dem Kohlenstoff-, dem Stickstoff- und dem Sauerstoff-Atom zugleich in einer gemeinsamen centralen Bindung, für welche man ja, um nicht schon wieder eine neue Bezeichnung einzuführen, den Namen „tautomere Bindung“ annehmen könnte. Tritt dann an die Stelle des Wasserstoffatoms z. B. ein Methylrest ein, so kann diese viervalentige Centralbindung nicht bestehen bleiben, sie fällt in zwei einfache Bindungen auseinander und, indem das Alkyl je nach den Umständen entweder mit dem Stickstoff oder mit dem Sauerstoff in Verbindung bleibt, resultirt einer der beiden desmotropen Cyansäureester:



Im Uebrigen werden die Schemata der folgenden kurzen Zusammenstellung leicht verständlich sein.



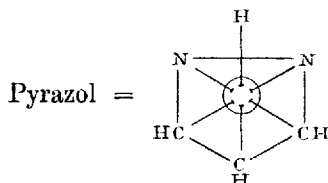
Besonderes Interesse bietet die Tautomerie des Phloroglucins, insofern sich für diese Verbindung die tautomeren centralen Bindungen — in ähnlicher Weise wie bei dem Carbostyryl die eine tautomere Bindung auf Kosten einer centralen Bindung des Pyridinkernes — aus der Lösung der centralen Benzolkernbindung ableiten, wofür offenbar die symmetrische Stellung der drei Sauerstoffbindungen maassgebend erscheint:



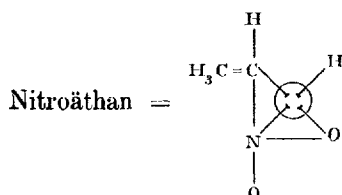
In wie weit für das kürzlich von Merling beschriebene Dihydroresorcin ähnliche Verhältnisse anzunehmen sind, die sich darauf zurückführen, dass in Folge der Hydrirung zwischen der restirenden inneren Bindung des Benzolkernes und den Stellungen der beiden Sauerstoffatome eine bestimmte Be-

ziehung eingetreten ist, mag späteren Betrachtungen vorbehalten bleiben.

Für das Pyrazol leitet sich eine ganz eigene Art von tautomerer Centralbindung ab, zu welcher sich ein Wasserstoff vereinigt mit je einer Valenz von zwei Stickstoff- und drei Kohlenstoff-Atomen, die ausserdem zu einem fünfgliedrigen Ring verbunden sind, wie es das folgende Schema darstellt:



Auch für die Verbindungen der Nitroäthan-Reihe ergibt sich auf diese Weise eine Auffassung, in welcher, wie folgende Formel zeigt,



alle die verschiedenen Ansichten, welche für die Constitution dieser Verbindungen von verschiedenen Seiten geltend gemacht sind, zugleich ihren gemeinschaftlichen Ausdruck finden. —

Man wird, wenn man nicht überhaupt die ganze Anschauung von der Atomverkettung, wie sie sich zu unserer heutigen Structurchemie entwickelt hat, aufgeben will, es nicht vermeiden können, die Erweiterung derselben zu der Annahme zu constatiren, dass auch mehr als zwei Elementaratome mit der entsprechenden Anzahl von Valenzen sich zu einer gemeinsamen Bindung vereinigen können.

Freiburg i. B., Februar 1895.