

Probleme der Feinstruktur heterocyclischer Oxo-Verbindungen

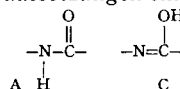
Von Prof. Dr. F. ARNDT, Istanbul*).

Durch Methylierung mit Diazomethan wird entschieden, ob bei einer Carbonamid-Gruppe Lactim- oder Lactamform vorliegt und wann solche Ringsysteme aromatisch sind.

Das hier behandelte Gebiet hat den Verfasser seit seinem letzten Besuch in Deutschland vor 10 Jahren öfters beschäftigt. In Istanbul haben Dr. Lotte Loewe und Dr. Lütfi Ergener die unten aufzuzeigenden experimentellen Beiträge dazu liefern können. Die Problemstellungen ergeben sich aus der Elektronen-Theorie der organischen Chemie, hängen also mit den Erkenntnissen zusammen, an denen der Verfasser schon seit 25 Jahren, als er noch in Deutschland arbeitete, mitzubauen sich bemüht hat, und später gemeinsam mit seinem Freunde B. Eistert.

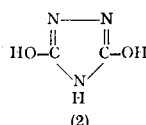
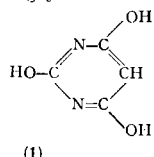
Selbst der spezielle Problemkreis, auf den die elektronische Theorie im vorliegenden Falle angewandt wird, bezieht sich letzten Endes auf alle heterocyclischen Verbindungen, welche im Ringe neben dem Hetero-Atom Carbonyl enthalten oder jedenfalls mit solchem formuliert werden können. Vor allem handelt es sich um Ringe, welche eine oder mehrere Carbonamid-Gruppen NH-CO enthalten. Hierbei überschneiden sich zwei Probleme, die an sich verschieden sind:

Erstens die Frage, ob und unter welchen Voraussetzungen eine Carbonamid-Gruppe statt in der Lactamform A , in der Lactimform C vorliegt bzw. in sie übergeht:



zweitens die Frage, ob und unter welchen Voraussetzungen solche Ringsysteme als aromatisch zu betrachten sind.

Zur Zeit der klassischen Theorie hielt man diese beiden Fragen für zwangsläufig miteinander verknüpft. Damals galt formelmäßig ein Fünfring dann als aromatisch, wenn er zwei Doppelbindungen, ein Sechsring, wenn er drei Doppelbindungen enthielt. Befanden sich nun in einem solchen Ringe eine oder mehrere Carbonamid-Gruppen, so mußten diese sämtlich in die Lactimform übergehen, um die für den aromatischen Zustand als erforderlich geltenden Doppelbindungen zu liefern. Da man andererseits schon damals wußte, daß ein aromatischer Ring energie-ärmer ist als ein entsprechender alicyclischer, und daher eine Neigung zum aromatischen Zustand besteht, so wurden solche Ringsysteme häufig in der Lactimform, d. h. als Hydroxyl-Verbindungen formuliert. Z. B. bezeichnete man Harnsäure häufig als Trioxypurin, Barbitursäure als Trioxypyrimidin (1), Urazol als Dioxy-triazol(2) usw. (weitere Beispiele s. unten).



Heute haben wir gewisse experimentelle Kriterien, um festzustellen, ob und wann Lactimformen auftreten. Optische Methoden, einschließlich der röntgenographischen, sind gerade hier nicht brauchbar, denn sie zeigen das Elektronensystem, aber nicht den Sitz des Wasserstoffatoms. Messungen von Dissoziationskonstanten zeigen zwar den Grad der Protonbeweglichkeit, geben aber keinen direkten Anhaltspunkt dafür, wo das bewegliche Proton vor der Abdissoziation haftet. Solchen Anhaltspunkt erhält man dagegen durch die Methylierungsreaktion mit Diazomethan. Diese verläuft kurz gesagt so, daß ein hinreichend acides, d. h. lockeres Proton mit dem CH_2 des Diazomethans unter Abspaltung von N_2 in Methyl übergeht, also an seiner Haftstelle durch Methyl ersetzt wird, und zwar um so schneller, je lockerer das Proton sitzt, d. h. je saurer es ist. Die Auswertung dieser Reaktion erfordert viel Vorsicht: z. B. können gewisse Carbonyl-Gruppen von sich aus mit Diazomethan reagieren, ferner muß man nachträgliche Methyl-Wanderungen sorg-

fältig ausschließen usw. Es folgt aber aus einem großen Versuchsmaterial, daß eine C=O -Gruppe, die an einem weiteren Heteroatom wie Sauerstoff oder Stickstoff haftet, keine Komplikationen hervorruft, d. h. nur dann in OCH_3 übergeht, wenn vorher Tautomerisierung zur OH-Form eingetreten ist. Eine Gruppe NH-CO , die unverändert als solche vorhanden bleibt, d. h. das Proton dauernd nur am N trägt, wird nur am N methyliert, falls das NH hierfür genügend sauer ist, was bei solchen cyclischen Systemen meist der Fall ist. Findet dagegen irgendein Übergang in die OH-Form statt, so wird diese am O methyliert, und zwar schneller, weil das OH saurer ist. Man findet daher dann O-Methyl-Derivat, und zwar manchmal ausschließlich, selbst wenn die feste Substanz die NH-Form ist. Findet man also nur N-Methyl-Derivat, so zeigt dies völlige Abwesenheit einer Lactim-Tautomerie an. Diese Verhältnisse werden in manchen Fällen besonders deutlich durch Variierung der Versuchsbedingungen: läßt man zu der gelösten oder suspendierten Substanz langsam Diazomethan zutreten, so erhält man mehr O-Methyl-Derivat und weniger N-Methyl-Derivat als wenn man die feste Substanz in überschüssige Diazomethan-Lösung einträgt. Bei der ersteren Arbeitsweise wird der Substanz mehr Zeit gelassen, in gelöste OH-Form überzugehen. Diese Ergebnisse, die ich kurz als „reaktionskinetische Abhängigkeit“ bezeichnen will, zeigen, daß in allen solchen Fällen die feste Form die NH-Form ist, aber beim Lösen eine Tautomerisierung zur OH-Form erleidet, die mit einer bestimmten Geschwindigkeit erfolgt. Es ist nötig, dies hervorzuheben, weil in der letzten Zeit Hunter in England folgende Ansicht vertreten hat: bei allen Systemen, bei denen der etwaige Platzwechsel eines H nur zwischen Heteroatomen wie O und N stattfindet, also ohne Beteiligung von Kohlenstoff, mache es keinen Unterschied, ob man sich das H am O oder am N gebunden denke, weil alle solchen Systeme durch zwischenmolekulare H-Brücken assoziiert seien, das H also an beiden Atomen hafte. Es handele sich also um eine H-Brückenmesomerie einer einheitlichen Substanz. Hunter nennt diesen Zustand „mesohydric tautomerism“. Daß bei allen derartigen Stoffen im festen Zustand H-Brücken zwischen N und O vorliegen, ist unzweifelhaft (s. u.), aber die Annahme, daß hierdurch eine in allen Medien einheitliche Substanz zustande komme, ist mit der „reaktionskinetischen Abhängigkeit“ nicht vereinbar. Jedenfalls können wir also heute mittels der Diazomethan-Reaktion feststellen, ob und in welchen Fällen Lactimformen tatsächlich auftreten.

Für die Frage nach dem aromatischen Zustand müssen wir unterscheiden zwischen der theoretischen Definition des aromatischen Zustands und den chemischen Verhaltensweisen, an denen man ihn u. U. erkennen kann.

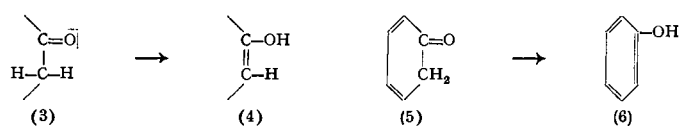
Die Mesomerielehre hat sowohl die Frage des aromatischen Zustands wie auch die Tautomerieprobleme in ein neues Licht gerückt. Der aromatische Zustand ist heute definiert als cyclische Mesomerie von sechs π -Elektronen. Seine formelmäßige Voraussetzung besteht also darin, daß drei Elektronenpaare, nicht mehr und nicht weniger, im Ringe ihre Anteiligkeit wechseln, also eine cyclische Konjugation eingehen können. Daß es gerade sechs Elektronen sein müssen, liegt daran, daß ein wirklich aromatischer Zustand nur bei Fünf- und Sechsringen

*) Vorgetr. auf der Hauptversammlung der GDCh in der Brit. Zone in Hannover, September 1948.

eintreten kann und in diesen eine cyclische Konjugation nur mit drei Elektronenpaaren zustande kommen kann. Der aromatische Zustand ist nämlich eine Frage des Grades: Je größer die durch die cyclische Konjugationsmesomerie abgegebene Energie ist, desto aromatischer ist der Ring. Der Betrag dieser Energie hängt aber davon ab, wie weit es der cyclischen Mesomerie gelingt, den Ring einzuebenn. Ein Fünfring ist ohnehin nahezu eben, und auch beim Sechsring ist die Energie, die erforderlich ist, um ihn gegen die elektrostatische Tendenz zu Tetraedern einzuebenn, geringer als die Energie, die durch eine vollständige cyclische Mesomerie von drei π -Elektronenpaaren gewonnen wird. Daher ist z. B. Benzol ein ebener, völlig aromatischer Ring, in welchem die drei *Kekulé*-Doppelbindungen nur in Grenzformeln auftreten, d. h. nicht lokalisiert sind und daher nicht, oder nur sehr schwer wie olefinische Doppelbindungen reagieren. In einem Cyclobutadien oder im Cyclooctatetraen dagegen liegt zwar formal auch eine cyclische Konjugation vor, im Cyclooctatetraen besteht also schon eine gewisse cyclische Mesomerie, aber diese Ringe auch nur annähernd einzuebenn erfordert mehr Energie, als die cyclische Mesomerie im besten Falle liefern könnte. Daher ist Cyclooctatetraen eine nicht-ebene Molekel und seine Doppelbindungen verhalten sich olefinisch.

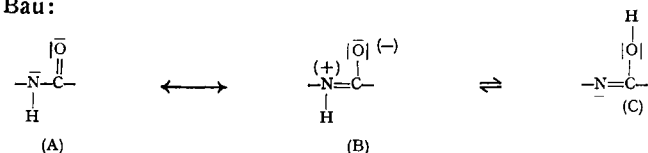
Eine carbocyclische Molekel (nicht dagegen ein Anion) muß ein Sechsring sein um aromatisch sein zu können, weil jedes C-Atom nur ein π -Elektron für die cyclische Mesomerie zur Verfügung stellt, in einem Fünfring wären also nur fünf π -Elektronen, von denen eines ungepaart bliebe. Wenn dagegen in einem Fünfring ein oder mehrere Heteroatome vorhanden sind, so kann ein solcher Ring, z. B. Thiophen, aromatisch sein, weil jedes Hetero-atom zwei Elektronen für die aromatische Mesomerie zur Verfügung stellt. Ein weiterer Unterschied zwischen Sechs- und Fünfringen ist folgender: Bei einem aromatischen Sechsring kann man immer zwei Grenzformeln mit drei *Kekulé*-Doppelbindungen schreiben, die sich in diesen Grenzformeln an verschiedenen Stellen befinden. In einem Fünfring dagegen sind natürlich drei Doppelbindungen nicht möglich, von den drei π -Elektronenpaaren ist immer eines einsam und zwar in den verschiedenen Grenzformeln an je einem anderen der fünf Ringatome. Hier genügt also die Auswahlmöglichkeit zwischen Einsamkeit und Anteiligkeit.

Denken wir uns in irgendeinem Ringe, sei er carbocyclisch oder heterocyclisch, eine Gruppe $\text{CH}_2\text{-CO}$, so würde dies CH_2 jede cyclische Mesomerie blockieren, denn das C-Atom ist gesättigt und besitzt keine π -Elektronen. Solcher Ring kann daher nur aromatisch werden, wenn die Gruppe $\text{CH}_2\text{-CO}$ enolisiert zur Gruppe $\text{C}=\text{C-OH}$,



d. h. ein Proton sich vom Kohlenstoff löst und an den Sauerstoff wandert. Erst hierdurch wird an jenem C-Atom ein Elektronenpaar einsam, d. h. zum π -Elektronenpaar, das im Ringe seine Anteiligkeit wechseln kann. Deshalb enolisiert z. B. Cyclohexadienon (5) vollständig zu Phenol (6): der treibende Faktor ist der Energiegewinn der aromatischen Mesomerie.

Anders dagegen liegt es bei Heteroatomen, wie z. B. Stickstoff. Betrachten wir die Gruppe NH-CO in ihrem elektronischen Bau:



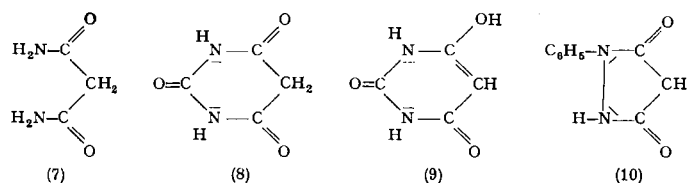
Hier trägt das N-Atom ein einsames Elektronenpaar, von dem die klassische Theorie nichts wußte. Daher kann das Elektronensystem mehr oder weniger in die Anordnung B, d. h. die der Lactimform übergehen, ohne daß das Proton seinen Platz am N verläßt. Die Carbonamid-Gruppe ist also an sich schon mesomer zwischen den Grenzformeln A und B. Beide Grenzformeln sind fiktiv: die wirkliche Elektronenverteilung liegt

zwischen ihnen. B hat mit A den Sitz des Protons, mit der Lactimform C das Elektronensystem gemeinsam. A und B sind fiktive Grenzformeln ein und derselben Lactamform, C dagegen ist die tautomere Lactimform.

Die zwangsläufige Koppelung von Elektronenverschiebung und Tautomerie, und damit auch zwischen aromatischem Zustand und Lactimierung, welche die klassische Theorie forderte, besteht also heute für die Amid-Gruppe, im Gegensatz zur Gruppe $\text{CH}_2\text{-CO}$, nicht mehr. Eine Neigung zu solcher Elektronenverschiebung, genannt elektromer Effekt, in der Gruppe NH-CO kann sich also auch ohne Tautomerisierung auswirken; daher wird man bei der Amid-Gruppe eine Tautomerisierung zur OH-Form viel seltener erwarten können, als bei der Gruppe $\text{CH}_2\text{-CO}$.

Im allgemeinen wird freilich solche Elektronenverschiebung von A auf B zu nicht sehr weit gehen, denn B bedeutet eine Zwitterion-Gruppe, deren elektrisches Moment alsbald der Verschiebung entgegenwirkt. Ist aber solche Verschiebung Teil einer aromatischen Mesomerie, so wird sie weiter gehen, denn nur ein weitgehender Anteil solcher zwitterionischen Gruppen kann den Ring genügend einebnen. Dies bezieht sich im wesentlichen auf den festen, kristallisierten Zustand; denn im Gitter können sich die zwitterionischen Gruppen durch zwischenmolekulare Anziehung und zwischenmolekulare H-Brücken stabilisieren. Für den festen Zustand nähert sich also unsere Überlegung der von *Hunter*: mit dem Unterschied, daß man auch bei H-Brücken immer sagen kann, welchem der beiden Atome das Brücken-H vorwiegend angehört, und daß dies bei festen cyclischen Amiden der Stickstoff ist. Wird das Gitter aber aufgelöst, so kann zweierlei passieren: Entweder jedes H bleibt, wo es saß, am N, dann findet man mit Diazomethan nur N-Methyl-Derivat, oder aber die durch die aromatische Mesomerie erzeugte zwitterionische Anordnung ist so stark, daß sie in der isolierten Molekel nicht existieren kann, dann wird das Proton vom N an den O herübergezogen und es tritt Lactimform auf; man findet also mit Diazomethan ganz oder teilweise O-Methyl-Derivat.

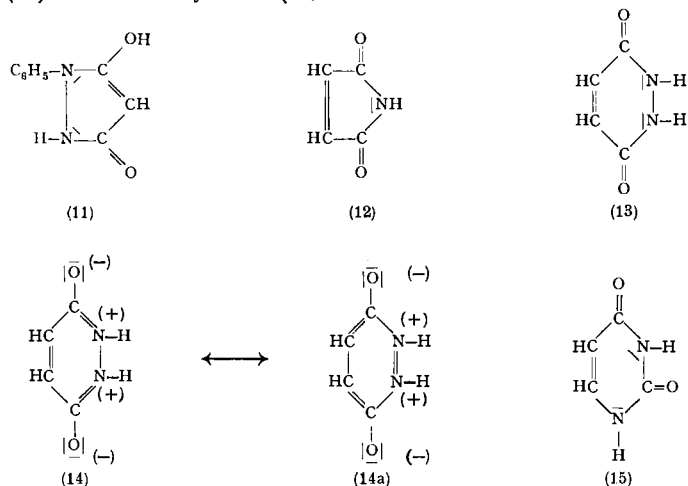
Damit kommen wir auf das erste der chemischen Kriterien, an denen wir den aromatischen Zustand solcher Ringe u. U. erkennen können: Carbonamid-Gruppen lactimisieren in Fällen, wo sie es in den entsprechenden, nicht aromatisierbaren Verbindungen nicht tun. Ebenso auch daran, daß die Gruppe $\text{CH}_2\text{-CO}$ enolisiert in Fällen, wo das bei grundsätzlich nicht aromatisierbaren Verbindungen nicht der Fall ist. Aber während die Gruppe $\text{CH}_2\text{-CO}$ enolisieren muß, um überhaupt ein aromatisches System zu ermöglichen, ist Fehlen von Lactimierung kein Argument für das Fehlen eines aromatischen Zustands, denn die Amid-Gruppe kann ja auch ohne Tautomerisierung an der aromatischen Mesomerie teilnehmen. In solchen Fällen, wo sich also die Aromatisierung nicht durch Tautomerie verrät, läßt sie sich aber oft auf andere Weise feststellen. Z. B. dadurch, daß eine in der Formel geschriebene $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung sich nicht als wirkliche, olefinische Doppelbindung verhält, sowie durch das Verhalten von cyclischen Hydrazo- bzw. Azo-Gruppen. Am besten geht dies aus experimentellen Beispielen hervor. Bekanntlich treten acyclische Derivate der Malonsäure, z. B. Malonester und Malondiamid (7), nicht in einer Enolform auf und reagieren dementsprechend nicht mit Diazomethan. Barbitursäure (8) dagegen, die



sich vom Malondiamid dadurch unterscheidet, daß zwischen die beiden Amid-Gruppen noch ein Carbonyl geschaltet und dadurch der Sechsring geschlossen ist, enthält die Malonyl-Gruppe in der Enolform. Mit Diazomethan entsteht, wie schon *H. Biltz* zeigte, an dieser Stelle der Molekel der Enol-methyl-äther. Es muß hier also ein neuer Faktor zur Enolisierung der Malonyl-Gruppe treiben, und dieser mit dem Ringschluß durch Carbonyl zusammenhängen. Die Theorie fordert dies: denn die beiden einsamen Elektronenpaare am Stickstoff und die beiden π -Elektronen der

Enoldoppelbindung bilden drei π -Elektronenpaare, die im Ringe nach beiden Seiten ihre Anteiligkeit wechseln können. Das neue Carbonyl nimmt daran im Sinne der Mesomerie $A \leftrightarrow B$ teil. Nach der klassischen Theorie könnte, wie wir zu Anfang sahen, Barbitursäure nur aromatisch werden, wenn auch die beiden Amid-Gruppen in Lactimform übergehen. Dies ist aber nicht der Fall, denn zusammen mit der Enol-Gruppe werden die Amid-Gruppen an den beiden N-Atomen methyliert. Die Enolisierung zeigt die Aromatisierung an, die Nicht-Lactimisierung zeigt die Aromatisierung ohne Tautomerie an. — Denken wir uns das linke CO entfernt und die beiden N direkt verbunden, so kommen wir zum Malonylhydrazid; wir haben dessen N-Phenyl-Derivat (10) untersucht. Hier ist im Enol immer noch eine cyclische Mesomerie von drei π -Elektronenpaaren möglich, und tatsächlich tritt auch hier die Malonyl-Gruppe in der Enolform (11) auf und wird zum Enolmethyläther methyliert. Weitere Methylierung dagegen erfolgt langsam und im wesentlichen am N, auch hier lactimisiert die Carbonamid-Gruppe also nicht.

Besonders aufschlußreich ist der Vergleich von Maleinimid (12) und Malein-hydrazid (13)

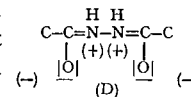


Nach der klassischen Theorie könnten beide aromatisch werden: wenn im Maleinimid die Amid-Gruppe lactimisierte, so hätten wir zwei Doppelbindungen im Fünfring. Im Maleinhydrazid müßten beide Amid-Gruppen lactimisieren, dann hätten wir drei Doppelbindungen im Sechsring.

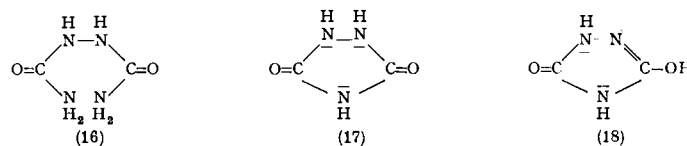
Wie ist es in Wirklichkeit? Setzt man zu Maleinimid-Lösung Diazomethan, so verschwindet dessen Farbe momentan wie bei einer Titration, ohne daß sich Stickstoff entwickelt; das Diazomethan wird an die Doppelbindung addiert unter Herankondensation eines Pyrazolin-Ringes. Dies ist typisch für echte olefinische Doppelbindungen. Nach der Elektronen-Theorie ist dies Verhalten zu erwarten: der Ring enthält nur zwei π -Elektronenpaare. Selbst wenn eine Amid-Gruppe lactimisierte, so würde dies die Elektronenzahl nicht vermehren, und die $C=C$ -Doppelbindung könnte sich nicht nach dem unteren C verschieben, ohne an dem oberen eine Oktettlücke zu lassen. Mit anderen Worten: der Ring des Maleinimids ist chinoid und kann nicht aromatisch werden. Tatsächlich methyliert weiteres Diazomethan nur am dem NH.

Maleinhydrazid dagegen gibt mit Diazomethan keinerlei Additionsreaktion. Hier ist also die in der Formel geschriebene Doppelbindung fiktiv und in einer aromatischen Mesomerie aufgegangen. Wir haben nämlich hier im Ring drei π -Elektronenpaare, die im Sinne der Grenzformeln 14 und 14a ihre Anteiligkeit nach beiden Richtungen wechseln können. Was dagegen mit Diazomethan sofort passiert, ist die Bildung von O-Methyl-Derivat an der einen Seite; die andere NH-CO-Gruppe wird erst dann methyliert und zwar am N, lactimisiert also nicht, trotzdem ist der Ring aromatisch, wie die Nichtanlagerung zeigt. Auch Uracil (15) und Pyrazolone wie Antipyrin schreiben wir mit einer $C=C$ -Doppelbindung und Amid-Gruppen im Sechs- bzw. Fünfring. Aber beide addieren kein Diazomethan, die Doppelbindungen sind also fiktiv und in der aromatischen Mesomerie von drei π -Elektronenpaaren aufgegangen. Trotzdem wird Uracil nur an den beiden NH methyliert, lactimisiert also nicht.

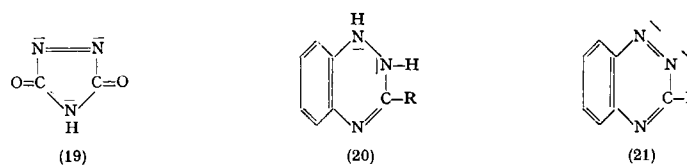
Daß im Maleinhydrazid die eine Amid-Gruppe in die OH-Form übergeht, die andere nicht, ist eine Erscheinung, die wir bei der Dicarbonhydrazid-Gruppe $CO-NH-NH-CO$ in vielen Fällen festgestellt haben. Sie tritt sogar bei offenkettigen Verbindungen ein, wenn die Dicarbonhydrazid-Gruppe an beiden Enden an einem Kohlenwasserstoff-Rest gebunden ist, z. B. Dibenzoylhydrazin. Diese einseitige Tautomerisierung, die nach der klassischen Theorie ganz unverständlich ist, läßt sich heute wie folgt verstehen: Da hier beide Carbonamid-Gruppen mit ihrem N direkt gegeneinandergeschaltet sind, so sieht die zwitterionische Grenzformel (D) so aus:



Es sind hier also zwei Kationpole direkt benachbart. Dieser „Dikation-Effekt“ hat zur Folge, daß das Proton des einen NH nicht nur von dem benachbarten Sauerstoffpol angezogen, sondern auch von dem positiven Pol auf der anderen Seite abgestoßen und daher mit verdoppelter Kraft an den Sauerstoff getrieben wird. Ist dies aber in der einen Hälfte der Gruppe geschehen, so ist der Dikation-Effekt verschwunden, die andere Hälfte verhält sich nur noch wie eine gewöhnliche Carbonamid-Gruppe, die nur selten lactimisiert. In keinem einzigen Falle haben wir Tautomerisierung beider Hälften der Dicarbonhydrazid-Gruppe festgestellt, stets nur einseitige Lactimisierung oder gar keine. Z. B. Hydrazo-dicarbonamid (16) ist zwar an den NH sauer, bildet jedoch keine OH-Form. Hier kann nämlich die Mesomerie der Carbonamid-Gruppe nach den endständigen N-Atomen ausweichen, wodurch die Rolle der dikationischen Grenzformel zurückgedrängt wird.



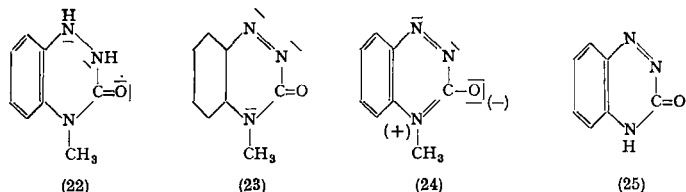
Wird aber aus Hydrazo-dicarbonamid Ammoniak abgespalten und der Fünfring des Urazols (17) geschlossen, so haben wir drei π -Elektronenpaare im Fünfring. Die Mesomerie des ganzen Systems wird aromatisch und damit spielen alle zwitterionischen Grenzformeln eine größere Rolle in ihr: nunmehr tautomerisiert wieder die eine Hälfte der Dicarbonhydrazid-Gruppe (zu 18), es entsteht an der einen Seite O-Methyl-Derivat; die andere Hälfte dagegen lactimisiert nicht. Hier entstehen nur N-Methyl-Derivate. Wir erkennen hier wieder den aromatischen Zustand daran, daß eine OH-Form auftritt, wo dies in der entsprechenden acyclischen Verbindung nicht der Fall ist. Aber hier ist dies außerdem dem Dikation-Effekt zu verdanken; daher nur einseitige Lactimisierung, während nach der klassischen Theorie beide Amid-Gruppen lactimisieren müßten, um den Ring aromatisch zu machen. Daß derartige Triazole aromatisch sind, zeigt sich auch in folgendem: Durch geeignete Oxydation kann die cyclische Hydrazo-Gruppe zwar zur Azo-Gruppe oxydiert werden, aber diese gefärbten Azo-Verbindungen von Triazolen (19) sind sehr unbeständig und suchen sich auf jede Weise durch alle möglichen Disproportionierungen zur Hydrazo-Verbindung zu reduzieren, weil nämlich letztere das aromatische System ist, während die Azo-Verbindung nur zwei π -Elektronenpaare im Ringe enthält, also chinoid ist wie Maleinimid.



Bei Sechsringen liegt der Fall vielfach gerade umgekehrt: z. B. bei Dihydrobenz-triazinen (20) haben wir im Ringe vier π -Elektronenpaare und diese sind sich gegenseitig im Wege; man kann keines der einsamen Elektronenpaare anteilig schreiben, ohne irgendwo das Oktett zu überschreiten, was bei C und N unmöglich ist. Hier ist also der Hydrazo-Ring nicht-aromatisch. Solche Dihydro-Verbindungen sind daher auch nur als farblose Salze zu erhalten, z. B. als Hydrochlorid, dagegen oxydieren sie beim Freimachen als Base an der Luft sofort zur gelben Azo-Verbindung (21). Der Ring sucht eben die beiden überzähligen

Elektronen, zusammen mit den beiden Protonen, loszuwerden, denn dann ist der Ring aromatisch: Man kann dieselben Grenzformeln schreiben wie beim Naphthalin.

Man kann also wie folgt argumentieren: Wenn eine cyclische Hydrazo-Verbindung sich spontan zur Azo-Verbindung oxydiert, so ist diese Azo-Verbindung aromatisch; wenn eine cyclische Azo-Verbindung sich zur Hydrazo-Verbindung zu reduzieren sucht, so ist diese Hydrazo-Verbindung aromatisch.



Wir haben nun die Dihydro-Verbindung (22) als farbloses Salz dargestellt. Sie oxydiert sich im freien Zustand sofort zur gelben Azo-Verbindung (23); letztere ist also aromatisch. Aber da das N der Carbonamid-Gruppe ein Methyl trägt, so ist eine Lactimform ausgeschlossen; und dies ist, wie wir sehen, durchaus kein Hindernis für den aromatischen Zustand; die *Kekulé*-Grenzformeln kommen unter Mitwirkung der zwitterionischen Grenzformeln (24) zustande.

Dies sind nur wenige von den vielen Beispielen, welche die elektronische Theorie des aromatischen Zustandes cyclischer Car-

bonamide stützen. Unsere Erfahrungen über Lactam-Lactim-Tautomerie lassen sich zusammenfassen:

Eine einfache Amid-Gruppe $-CO-NH_2$ lactimisiert niemals. Eine Gruppe $CO-NH-CO$ lactimisiert nie, selbst dann nicht, wenn sie Mitglied eines einwandfrei aromatischen Ringes ist, wie in Harnsäure, Barbitursäure, Cyanursäure usw., aber ihr NH ist sauer. Eine Gruppe $C-NH-CO$, bei der das linke C nicht Carbonyl ist, liegt im Krystall ebenfalls in der Lactamform vor, aber in aromatischen Ringen ist ihr Elektronensystem mehr oder weniger nach der zwitterionischen Formel verschoben und außerdem bestehen zwischenmolekulare H-Brücken zwischen den Polen. Beim Lösen geht solche Gruppe in manchen Fällen in die Lactimform über, aber auch dies ist mehr Ausnahme als Regel. Fälle, wo es eintritt, sind z. B. die α -Pyridone, wie seit langem bekannt, ferner Oxo-benzotriazin (25). Bei diesem haben wir die eingangs erwähnte reaktionskinetische Abhängigkeit besonders schlagend feststellen können: läßt man zu ihrer ätherischen Suspension langsam Diazomethan zutreten, so entsteht ausschließlich O-Methyl-Derivat; trägt man dagegen die feste Substanz in die Diazomethan-Lösung ein, so erhält man zu 50–60% N-Methyl-Derivate. Die feste Substanz ist also die NH-Form, geht aber beim Lösen teilweise in OH-Form über. Aber alle diese Verbindungen, OH- wie NH-Form, O-Methyl- wie N-Methylderivat, sind aromatisch.

Die Dicarboxhydrazid-Gruppe hat eine erheblich größere Tendenz zur Lactimisierung, es lactimisiert aber immer nur eine Hälfte.

Eingeg. am 13. Dezember 1948. [A 193]

Über die Druckhydrierung von Sulfitablauge

Von Dr. WALTER STUMPF

Aus dem Institut für die Chemie des Holzes und der Polysaccharide, Chemisches Institut der Universität Heidelberg*)

Die Druckhydrierung wäßrig-alkalischer Sulfitablaugen bei 350° und hohem Wasserstoffdruck wird durch die Autoklavenwand katalysiert (Nickel, Chrom und entspr. Stähle). Bei einem NaOH-Lignin-Verhältnis von etwa 4 : 5 aufwärts entstehen Neutralstoffe, Phenole und Säuren nebeneinander. Weniger als 10 % NaOH gibt besonders Neutralstoffe, über 10 % NaOH in niedrig legierten Autoklaven als Hauptprodukt Säuren. Etwa $\frac{2}{3}$ des Lignins werden in destillierbare, flüssige Produkte verwandelt.

1. Einleitung

Man hat wiederholt versucht, Sulfitablauge und Abblauge aus dem Sulfatverfahren der Zellstoffabrikation dadurch für eine technische Verwendung nutzbar zu machen, daß man die Lignin-sulfosäure durch Abspaltung der Sulfo-Gruppen und tiefgreifenden Abbau in möglichst schwefel-freie niedermolekulare Produkte überführt. Die wichtigsten Verfahren arbeiten in wäßrig-alkalischem Medium bei hohen Temperaturen und Drucken. Dabei wird in Abwesenheit oder Gegenwart von Wasserstoff gearbeitet. So zersetzt Håggund¹⁾ Schwarzlauge aus dem Sulfatverfahren bei 350° und 150–200 at nach Zusatz von NaOH ohne Wasserstoff. Durch diese Druck-Hitze-Behandlung scheidet sich etwa 70% der Lignin-Substanz als pechartige, kohlenstoffhaltige Substanz ab. Aus der verbleibenden Lauge gewinnt man Methanol und Natriumacetat. Dieses Verfahren arbeitet in einem Konzentrationsbereich, der in dem Lignin-Lauge-Konzentrations-Diagramm (Bild 1) mit H bezeichnet ist. Plauson²⁾ hydriert Lignin u. ä. in wäßrigem oder wäßrig-alkalischem Medium unter hohen Drucken und bei hohen Temperaturen in einem Ofen aus Nickel oder Nickelstahl. Ob dabei das Nickel bzw. der Nickelstahl bewußt als Katalysator angewandt wird, geht aus der Beschreibung des Verfahrens nicht hervor. Als Reaktionsprodukte entstehen sauerstoff-freie, benzinähnliche Verbindungen. Einen Schritt weiter gingen Freudenberg und Lautsch^{3, 4)}, indem sie isoliertes Lignin, Sulfitablauge und Schwarzlauge in wäßrigem Alkali unter Wasserstoff-Drucken von 80–150 at bei hohen Temperaturen hydrierten und zwar in Gegenwart oder Abwesenheit von Katalysatoren. Der Konzentrationsbereich, in dem dieses

Verfahren vorzugsweise arbeitet, ist in Bild 1 mit F bezeichnet. Dabei sind zwei Verfahren zu unterscheiden: 1. bei 260° mit Katalysatoren, wobei Phenole oder Cyclohexanole erhalten werden, 2. bei 350° ohne Zusatz von Katalysatoren, wobei Gemische von cyclischen Alkoholen aus der Reihe des Cyclopentans und Cyclohexans entstehen. Die Ausbeute an diesen neutralen Ölen beträgt bei Sulfitablauge bis zu 44, 6%, bei Schwarzlauge 57,3%, wovon 21,4 bzw. 36,7% im Vakuum und Hochvakuum destillierbar sind.

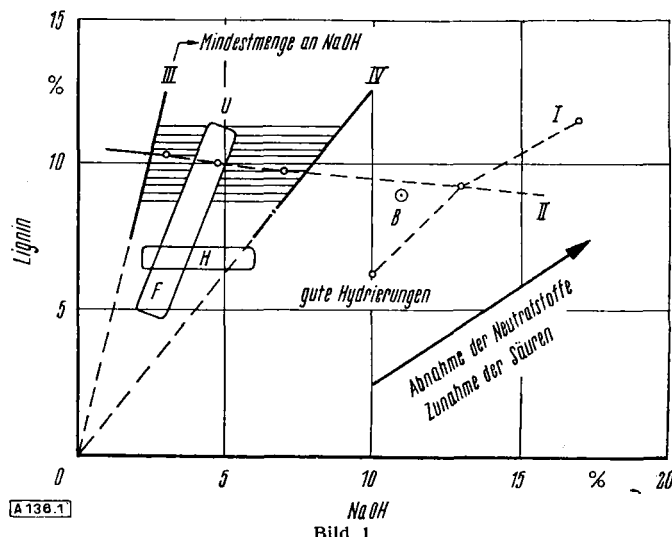


Bild 1
Lignin-Lauge-Konzentrations-Diagramm

2. Katalysatoren

Es wurde nun gefunden, daß auch das zuletzt genannte Verfahren — ohne zugesetzten Katalysator bei 350° — ein katalytischer Prozeß ist. Von Freudenberg und Lautsch wurde seinerzeit

*) Herrn Professor K. Freudenberg danke ich für sein Interesse an der Arbeit. Inzwischen ausführlich veröffentlicht als FIAT Report No. 1136, 28. 2. 1947.

¹⁾ Am. P. 1 795 557 [1925]; 1 772 216 [1925]; 1 680 540 [1927].

²⁾ Schwed. P. 545 39 [1921].

³⁾ W. Lautsch, Habilitationsschrift, Cellulosechemie 19, 69–87 [1941]; W. Lautsch, Brennstoff-Chemie 1941, Nr. 23.

⁴⁾ K. Freudenberg, W. Lautsch, G. Piazzolo und A. Scheffer, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 171 [1941].