

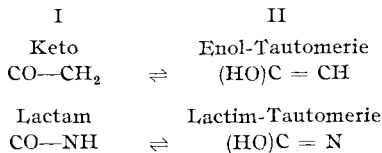
38. Heinrich Ley (†) und Hermann Specker: Zur Konstitutionsbestimmung auf Grund von Lösungsspektren.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Münster, physik.-chem. Abteil.]

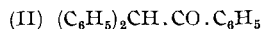
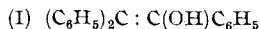
(Eingegangen am 25. November 1938.)

Gelegentlich der Besprechung einer Arbeit von H. Fromherz und A. Hartmann¹⁾ über Konstitutionsbestimmungen von Verbindungen der Harnsäurereihe hat H. Biltz²⁾ die aus der Absorptionsmethode gezogenen Schlüsse einer Kritik unterworfen und darauf hingewiesen, daß die physiko-chemischen Methoden der Konstitutionsbestimmung bisweilen zu anderen Schlußfolgerungen führen als diejenigen auf Grund chemischer Reaktionen. Da aber über die Anwendbarkeit absorptimetrischer Methoden und vor allem über die Grenzen der Anwendbarkeit Unklarheiten zu bestehen scheinen, dürfte es von Interesse sein, auf einige prinzipielle Punkte hinzuweisen.

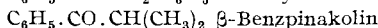
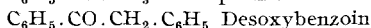
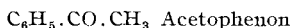
In den seltensten Fällen wird man in der Lage sein, die Absorptionskurve $f(\epsilon, \lambda)$ (ϵ = Molarextinktion, λ Wellenlänge) der auf ihre Konstitution zu untersuchenden Verbindung mit derjenigen zu vergleichen, die man auf Grund der Anwesenheit bestimmter chromophorer Gruppen aufstellen kann. Die Schwierigkeit wird meist darin bestehen, daß bei Anwesenheit mehrerer Chromophore und bestimmter Gruppen eine gegenseitige Beeinflussung in vielfach schwer zu bestimmender Weise stattfindet. Die Absorptionsmethode ist ähnlich wie die refraktometrische häufig zur Klärung von Tautomerieproblemen herangezogen worden; wichtige Fälle von Tautomerie sind vor allem:



Nach dem Vorgange von Hartley wird die Absorptionskurve der zu untersuchenden Verbindung mit den Kurven solcher Derivate verglichen, in denen das bewegliche Wasserstoffatom durch Alkyle (oder auch Acyle) festgelegt ist. Als Beispiel möge die schon vor längerer Zeit³⁾ bearbeitete Bestimmung der Konstitution des sog. Triphenyl-vinylalkohols erwähnt werden; es handelt sich um die Frage, ob dieser Verbindung die Enol- (I) oder Ketostruktur (II) zukommt.



Der sogen. Triphenyl-vinylalkohol weist in Chloroform-Lösung drei Banden bei $\lambda = 318, 276$ und $244 \text{ m}\mu$ auf; es konnte gezeigt werden, daß sich seine Absorptionskurve in die Reihe der Kurven für:



völlig glatt einfügt, während das Triphenylvinyl-acetat, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5).\text{O}.\text{C}.\text{O}.\text{CH}_3$, in dem die Enolform fixiert ist, eine völlig andere Kurve aufweist, die besonders in der Gegend von $318 \text{ m}\mu$ eine wesentlich geringere

¹⁾ B. **69**, 2420 [1936]; **71**, 1391 [1938].

²⁾ B. **69**, 2750 [1936].

³⁾ H. Ley u. W. Manecke, B. **56**, 777 [1923].

Durchlässigkeit besitzt. Danach ist die Enolform völlig ausgeschlossen. Eine weitere Stütze erhält dieser Befund durch die Tatsache, daß das langwellige Band des sog. Triphenyl-vinyl-alkohols tatsächlich einer CO-Gruppe zugeordnet werden muß, denn alle rein aromatischen wie aromatisch-aliphatischen Ketone besitzen, worauf später noch näher einzugehen ist, diese langwellige Vorbande.

Salzbildung der Enole.

Auf einen wichtigen optischen Effekt ist noch hinzuweisen: Die Enole mit genügend entwickeltem sauren Charakter sind befähigt, Salze zu bilden. Optisch ist dieser Effekt — worauf in neueren Diskussionen offenbar nicht genügend Rücksicht genommen — durchaus nicht indifferent, sondern bei der Bildung des Enolations wird die Absorptionskurve mehr oder weniger nach Rot verschoben. In der folgenden Tafel sind einige dieser sog. Bathochromeffekte verzeichnet, d. h. die Verschiebung $\Delta\lambda$ in Å des ansteigenden Astes der langwelligen Absorptionsbande zwischen zwei ϵ -Werten (bzw. zwischen zwei Schichtdicken einer Lösung bestimmter Konzentration bei Grenzabsorptionsmessungen); statt der Enole wurden stets ihre Methyl- oder Äthylester gemessen.

	$\Delta\lambda$	
1) Phenol: $C_6H_5OH \rightarrow C_6H_5ONa$	225	zwischen $\epsilon = 1000$ u. $\epsilon = 100$ (Alkohol) H. Ley u. R. Dreinhöfer ⁴⁾
2) Oxycrotonsäure-ester: $CH_3 \cdot C(OC_2H_5) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \rightarrow$ $CH_3 \cdot C(ONa) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$	280	zwischen $\epsilon = 1000$ u. $\epsilon = 100$ (Alkohol) P. Großmann ⁵⁾
3) <i>o</i> -Oxy-biphenyl: $C_6H_5 \cdot C_6H_4OH \rightarrow$ $C_6H_5 \cdot C_6H_4ONa$	415	zwischen 1 u. 10 mm einer 0.01-mol. Lösung in Alkohol H. Ley ⁶⁾
4) <i>p</i> -Oxy-zimtsäure-ester: $HO \cdot C_6H_4$ $\cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \rightarrow NaO \cdot C_6H_4$ $\cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$	660	zwischen $\epsilon = 10000$ u. $\epsilon = 1000$ (Alkohol) H. Ley u. R. Dreinhöfer ⁷⁾
5) <i>o</i> -Cumarsäure-äthylester: $HO \cdot C_6H_4$ $\cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \rightarrow NaO \cdot C_6H_4$ $\cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$	890	zwischen 1 u. 10 mm einer 0.01-mol. Lösung in Alkohol H. Ley ⁸⁾

Danach handelt es sich um nicht zu vernachlässigende Effekte, die besonders dann beträchtlich werden, wenn wie im Cumarsäure-ester noch ungesättigte Gruppen im Molekül vorhanden sind⁹⁾. Bisweilen besteht die optische Wirkung der Salzbildung auch nicht in einer bloßen Verschiebung der gesamten Kurve, sondern es treten wie im Falle des *o*- und *p*-Cumarsäure-esters Deformationen auf, auch werden bisweilen die einzelnen Banden in ganz verschiedener Weise durch die Bildung des Ions beeinflusst.

Lactam-Lactim-Tautomerie.

Salzbildung. Während die Alkalisalze bei der Keto-Enol-Tautomerie wohl ziemlich allgemein als Metallsauerstoff-Verbindungen gedeutet werden,

⁴⁾ Ztschr. wiss. Photogr. **29**, 140 [1930].

⁵⁾ Ztschr. physik. Chem. (A) **109**, 305 [1924].

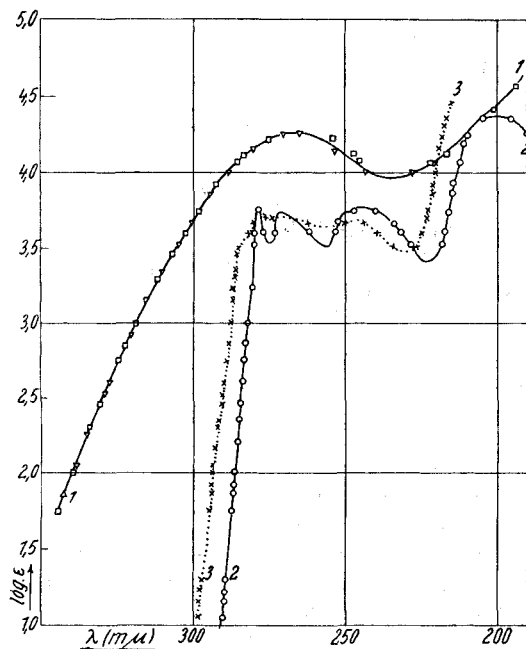
⁶⁾ Ztschr. physik. Chem. (A) **94**, 422 [1920].

⁷⁾ Ztschr. wiss. Photogr. **29**, 146 [1930].

⁸⁾ Ztschr. physik. Chem. (A) **94**, 418 [1920].

⁹⁾ H. Ley, Ztschr. physik. Chem. (A) **94**, 405 [1920].

entsprechend der äußerst geringen Tendenz, Ionen mit freier Ladung am Kohlenstoffatom zu bilden, sind die Ansichten über die Konstitution der Salze in der Lactam-Lactim-Tautomerie nicht allgemein geklärt¹⁰⁾ und erheischen von Fall zu Fall eine gesonderte Untersuchung. A. Hantzsch¹¹⁾ stand bis zuletzt auf dem Standpunkt, daß alle Verbindungen mit der Gruppe CO.NH nur Alkalisalze mit Metallsauerstoffbindung bilden könnten. Neuerdings wird die Annahme gemacht, daß die Dissoziation der Verbindungen mit der Carboimidgruppe auch so erfolgen könne, daß sich das Proton direkt vom Stickstoffatom trennt: $\text{CO.NH} \rightarrow \text{CO.N}^- + \text{H}^+$; das meint z. B. Fromherz¹⁾ auf Grund absorptiometrischer Messungen bei der Harnsäure, die als Oxoverbindung bei der Salzbildung Alkali-Stickstoffsalze bilden soll¹²⁾. Zweifellos gibt es sauerstoff-freie Atomgruppierungen, deren Imidgruppen merklich sauren Charakter besitzen, z. B. Amidine wie Benzamidin $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}(:\text{NH}).\text{NH}_2$, Diphenyl-acetamidin $\text{CH}_3.\text{C}(:\text{NC}_6\text{H}_5).\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5$, Benzal-benzamidin $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}(:\text{NH}).\text{N}:\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_5$ und viele andere, die charakteristische beständige Silber-salze zu bilden vermögen. Die Bildung diese Salze wird lediglich durch die



Abbild. 1.

1. Diphenyl-acetamidin $\square\square\square$ in CH_3OH , $\Delta\Delta$ in $\text{CH}_3\text{OH} + \text{NaOCH}_3$
2. Benzimidazol in CH_3OH
3. Benzimidazol in $\text{CH}_3\text{OH} + \text{NaOCH}_3$.

große Schwerlöslichkeit (und vielleicht auch durch eine gewisse stärker entwickelte Atomaffinität¹³⁾ zwischen Silber und Stickstoff) begünstigt, in ähnlicher Weise, wie die Phosphorsäure, deren drittes Wasserstoffatom nur äußerst geringe Ionisierungstendenz aufweist, ein sehr beständiges Trisilbersalz bildet. Daß aber Amidine in wäßriger Lösung Ionen wie $[\text{R}.\text{C}(:\text{N}')\text{.NH}.\text{R}]$ in größeren Konzentrationen bilden sollen, ist unwahrscheinlich. Nach W. Hückel¹⁴⁾ soll Diphenyl-acetamidin $\text{CH}_3.\text{C}(:\text{N}.\text{C}_6\text{H}_5).\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5$, nicht hydrolysierte Natriumsalze und damit auch Ionen obiger Form bilden. Daß dies aber nicht der Fall ist, wird schon durch die Untersuchung der Absorptionsverhältnisse nahegelegt. Diphenyl-acetamidin zeigt ein breites verwaschenes Band mit einem Maximum bei 2650 Å (s. Abbild. 1). Die

¹⁰⁾ S. hierzu W. Hückel, „Theoret. Grundl. d. organ. Chem.“, I., 204 [1934].

¹¹⁾ B. **64**, 664 [1931]; Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **209**, 213 [1932].

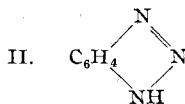
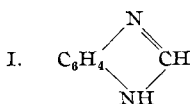
¹²⁾ Oder richtiger ausgedrückt, daß sich im Ion die negative Ladung am Stickstoff befindet. ¹³⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **164**, 380 [1927]. Dasselbst weitere Lit.

¹⁴⁾ „Theoret. Grundl. d. organ. Chem.“, I., 206, 397 [1934].

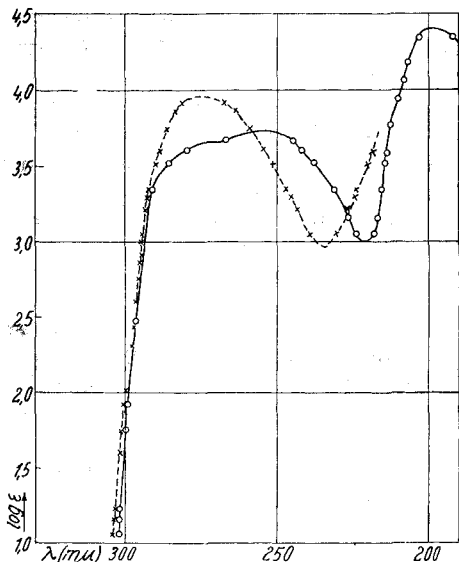
Messung geschah in 0.01-mol. Lösung in Methanol; bei Gegenwart eines großen (40-fach.) Überschusses von Natriummethylat erleidet die Kurve im ansteigenden Ast überhaupt keine Änderung, die geringe Änderung in der Nähe des Maximums ist zu vernachlässigen.

Zum gleichen Ergebnis führte eine Leitfähigkeitsmessung des Natriummethylats in Methylalkohol bei Gegenwart von Diphenyl-acetamidin. Fügt man zum Natriummethylat eine Säure, deren Alkalisalz keine Hydrolyse bzw. Alkoholyse erleidet, so erniedrigt sich die mol. Leitfähigkeit des Methylats je nach der Beweglichkeit des Anions. Auf Zusatz der äquivalenten Menge Phenylessigsäure zu Natriummethylat ($v = 32 l$) beträgt z. B. die Erniedrigung nach Messungen des Hrn. Heidrich etwa 16 Einheiten ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2$). Die Versuche mit Diphenylacetamidin ergaben folgendes: die Leitfähigkeit des Natriummethylats ($v = 32 l$) betrug bei 25° : $\lambda = 70.2$ (dieser Wert ist etwas höher, als früher hier ermittelt wurde). Durch Zusatz einer äquivalenten Menge Amidin wurde $\lambda = 69.4$ beobachtet. Dieser geringe Rückgang der Leitfähigkeit dürfte kaum durch Salzbildung bedingt sein, vielmehr vorwiegend durch Änderung der inneren Reibung des Mediums.

Viel stärker als in den Amidinen ist der saure Charakter der Imidgruppe in den cyclischen Amidinen, den Imidazolen, wie Benzimidazol (I) und dem ihm strukturell nahestehenden 1.2.3-Benzotriazol (II) entwickelt,



bei denen die Dissoziationskonstanten k_s nach den gewöhnlichen Methoden bestimmt werden können. Hr. Heidrich fand für Benzimidazol: $k_s = 1.6 \times 10^{-13}$, für Benzotriazol $k_s = 5.2 \times 10^{-10}$. Wir haben diese beiden Imide mit Rücksicht auf den optischen Effekt der Salzbildung untersucht. Die beiden Imidverbindungen haben in ihren Spektren gewisse Ähnlichkeit: Benzimidazol (s. Abbild. 1) besitzt eine langwellige Bande bei 2750 \AA , die in zwei Teilbanden bei 2790 und 2720 \AA aufgespalten ist, eine andere Bande liegt bei 2450 und eine kurzwellige mit hohen Extinktionen bei etwa 2000 \AA . Das Spektrum des Benzotriazols (Abbild. 2) ist weniger durchsichtig; das erste Band ist ziemlich verwaschen bei 2720 \AA , das zweite bei 2550 \AA zu erkennen. Das kurzwellige Band liegt wie bei Benzimidazol bei 2000 \AA . (Auf den ersten Blick scheint die Annahme zulässig, daß die beiden langwelligen Banden nicht reell und die Kurve nur einen einfachen Kurvenzug mit einem



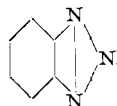
Abbild. 2.

○—○—○— Benzotriazol-(1.2.3) in CH_3OH
 ×—×—×— Benzotriazol-(1.2.3) in CH_3OH
 + NaOCH_3 .

Maximum bei etwa 2650 Å aufweise; durch wiederholte Messung ist jedoch die Aufteilung sicher festgestellt.) Durch Salzbildung (auf 1 Mol. Azol in 0.01-mol Lösung kamen 30 Mol. NaOCH_3) wird die Absorption des Benzimidazols in ihrem langwelligen Ast um etwa 70 Å nach Rot verschoben; die langwelligen Banden erscheinen stark abgeflacht bei etwa 2780, 2700 und 2450 Å; die Lage des kurzwelligen Bandes läßt sich wegen der Eigenabsorption des Methylats nicht genau festlegen. Der Effekt der Salzbildung ist hier nicht sehr bedeutend.

Wesentlich einschneidender ist die Wirkung der Salzbildung beim 1.2.3-Benzotriazol (s. Abbild. 2); während die anfängliche Absorption kaum verändert wird, wird der Charakter der gesamten Kurve wesentlich modifiziert, das Maximum rückt nach 2750 Å, der ungefähren Lage des langwelligen Bandes der Säure, das zweite Band bei 2550 Å verschwindet, wodurch die Absorptionskurve des Salzes wesentlich schmaler erscheint; wegen der starken Eigenabsorption des Natriummethylats, das im Überschuß war (1 Mol. Benzotriazol in 0.01-mol. Lösung + 5 Mol. NaOCH_3), läßt sich über die exakte Lage des kurzwelligen Bandes nichts Sicheres aussagen. Angesichts dieser Tatsache wird man zwei verschiedene Standpunkte einnehmen können, entweder man nimmt an, daß die Ablösung eines Protons von der (wenig dissoziierten) Wasserstoffverbindung doch mit einem erheblichen optischen Effekt verknüpft ist, oder — was uns wesentlich wahrscheinlicher erscheint — man macht die Annahme, daß mit der Salzbildung eine konstitutive Umlagerung verbunden ist, der Art, daß das Ion $[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3]'$ sich von einer anderen, und zwar

symmetrischen Form des Benzotriazols etwa



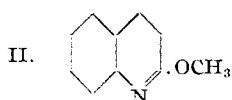
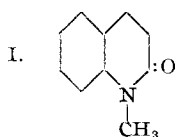
Die letzte Annahme soll noch genauer experimentell (durch Untersuchung der 2-Derivate des Triazols) geprüft werden. Auf eine für die Zwecke der Konstitutionsbestimmung wichtige Frage muß noch hingewiesen werden: Ob bei der Lactam-Lactim-Tautomerie die Salzbildung des Enols $-\text{N}=\text{C}-\text{OH} \rightarrow -\text{N}=\text{C}-\text{O}'$ wie in der Keto-Enolreihe mit erheblicher Rotverschiebung des Spektrums verbunden ist. Es dürfte möglich sein, durch Untersuchung von Lactam-Lactim-Tautomeren mit ausgesprochen saurem Charakter einen Beitrag zu dieser Frage zu erbringen.

Carbostyryl.

Fast alle absorptiometrisch untersuchten Fälle enthalten außer der charakteristischen Gruppe CONH Benzol- oder andere Ringsysteme. Wir haben zunächst das von Hartley¹⁵⁾ bearbeitete klassische Beispiel des Carbostyryls

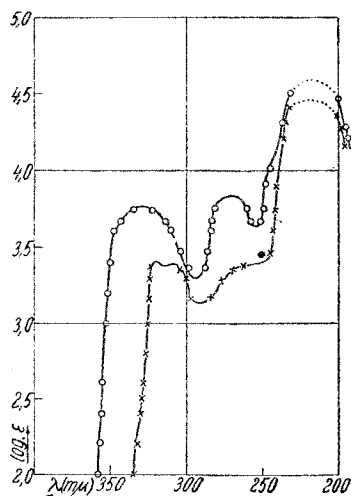
¹⁵⁾ W. N. Hartley u. J. J. Dobbie, Journ. chem. Soc. London **75**, 640 [1899]. Erst nach Abschluß unserer Versuche wurden wir auf die wichtige Arbeit von R. A. Morton u. E. Rogers (Journ. chem. Soc. London **127**, 2698 [1925]) aufmerksam, die auf Grund der Spektren des Carbostyryls, seines N- und O-Esters zu dem gleichen Schluß kommen wie Hartley und wir. Die Messungen stimmen befriedigend überein, kleine Abweichungen erklären sich vielleicht durch die Verschiedenheit des Lösungsmittels; wir haben keine Angabe gefunden, welche Lösungsmittel Morton u. Rogers benutzt haben; unsere Ergebnisse ergänzen die der genannten Autoren, die die Banden unterhalb 240 mμ nicht erhalten haben.

untersucht, indem wir dieses mit seinem Stickstoff- (I) und Sauerstoffester (II) verglichen:



Die Absorptionskurven sind wesentlich komplizierter, als sie Hartley angegeben, der nur die langwellige Bande (nach der Grenzabsorptionsmethode) bestimmt hat. Der Stickstoffester weist drei Maxima bei 3290 Å ($\log \varepsilon = 3.76$), bei 2700 Å ($\log \varepsilon = 3.84$) und 2160 Å ($\log \varepsilon = 4.60$) auf; letzteres Band zerfällt sehr wahrscheinlich in mehrere Teilbanden, die nicht näher bestimmt wurden. Beim Sauerstoffester finden wir ein langwelliges Band bei etwa 3110 Å, das in die Teilbanden bei 3210 und 3080 Å zerfällt, ferner eine Bandenandeutung bei etwa 2550 Å und ein kurzwelliges Band wahrscheinlich ebenfalls mit Feinstruktur bei etwa 2150 Å, das dem analogen Bande des Stickstoffesters entsprechen dürfte. Die Messungen wurden in methylalkoholischer Lösung bei den Konzentrationen 0.01 und 0.001 Mol. ausgeführt (s. Abbild. 3). Die optische Differenz zwischen beiden Estern, die sich besonders in der langwelligen Bande auswirkt, ist verständlich, wenn man berücksichtigt, daß in der Oxoform I nicht mehr der als Chromophor wirkende Chinolinkern wie in II vorliegt, sondern die Oxoform sich von einem hydrierten Chinolin ableitet. Leider liegen u. W. keine Spektren hydrierter Chinoline vor, man kann aber aus anderen Beobachtungen gewisse Aussagen über die Lage der Absorption von I und II machen. Nach früheren qualitativen Bestimmungen¹⁶⁾ ist die Absorption des Dihydrocollidin-dicarbonsäureesters $(\text{CH}_3)_3\text{C}_5\text{H}_2\text{N}(\text{CO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$ gegenüber der des Collidinesters $(\text{CH}_3)_3\text{C}_5\text{N}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ beträchtlich nach Rot verschoben. Mit gewisser Reserve läßt sich daraus weiter folgern, daß auch II, in der der Chinolinchromophor erhalten ist, gegenüber I das geringere Absorptionsvermögen zukommen wird¹⁷⁾.

Die Kurve des Carbostryls (s. Abbild. 4) in Methylalkohol gleicht völlig der seines Stickstoffesters: das langwellige Band liegt bei 3250 Å; die beiden anderen befinden sich bei 2700 und 2150 Å, so daß an der Konstitution des



Abbild. 3.

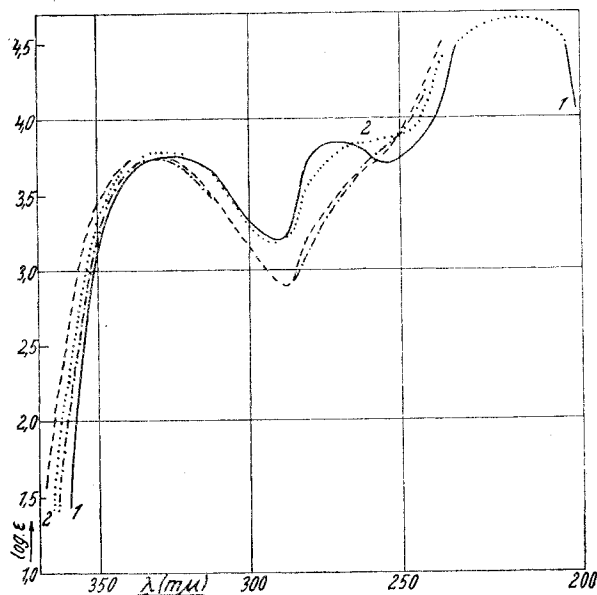
○—○—○—○ Carbostryl-N-methylester
in CH_3OH
×—×—×—× Carbostryl-O-methylester
in CH_3OH .

¹⁶⁾ H. Ley u. K. v. Engelhardt, Ztschr. physik. Chem. **74**, 1 [1910].

¹⁷⁾ Ein weiteres Moment der Unsicherheit in der Beweisführung liegt darin, daß in der Pyridinreihe ein *para*-, in der Chinolinreihe ein *ortho*-Dihydrokörper verglichen wird. Wir kommen auf diese Fragen später in Verfolg anderer Arbeiten zurück.

Carbostyrils als Oxoverbindung in Übereinstimmung mit Morton und Rogers nicht zu zweifeln ist.

Durch Salzbildung mit Natriummethylat wird die Kurve merklich verschoben, das Maximum des langwelligen Bandes rückt um ungefähr 60 Å nach Rot (0.01-mol. an Carbostyril mit etwa 20–40-fachem Überschuß an



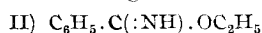
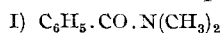
Abbild. 4.

1. Carbostyril in CH_3OH —————
2. Carbostyril in $\text{CH}_3\text{OH} + \text{NaOCH}_3$ (etwa 20 Mol.)
3. Carbostyril in $\text{CH}_3\text{OH} + \text{NaOCH}_3$ (etwa 40 Mol.) — — —
4. Carbostyril in $\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ (etwa 40 Mol.) —.—.—

Messungen schon bei 2300 Å abgebrochen; über die Lage des dritten kurzwelligen Bandes läßt sich nichts aussagen. Es wäre verfrüht, aus der Ähnlichkeit des langwelligen Bandes beim System (Carbostyril + NaOCH_3) mit dem des *N*-Esters den Schluß zu ziehen, daß im Alkalisalz eine Metallstickstoffbindung vorliege, bzw. daß sich im Ion die freie Ladung am Stickstoff befinde; die Frage nach der Konstitution der Salze soll erst nach Erledigung der S. 196 angeregten Frage näher erörtert werden.

Benzamid.

Als zweites Beispiel einer Lactam-Lactim-Tautomerie haben wir das Benzamid untersucht und dessen Spektrum mit den Spektren der fixierten Lactamform I und der entsprechenden Lactimform II verglichen.

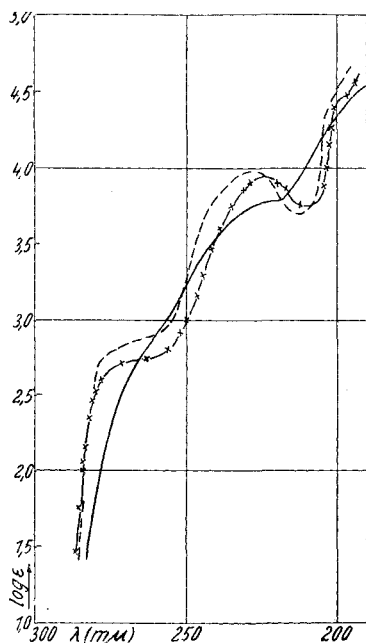


Qualitativ ist dieser optische Vergleich schon von A. Hantzsch¹⁸⁾ durchgeführt, doch geben seine Kurven, die nur ein Gebiet von 400 Å um-

¹⁸⁾ B. 64, 661 [1931].

fassen, eine nur ungenügende Übersicht über die optischen Verhältnisse. Aus der formalen Ähnlichkeit der Kurve des Benzamids mit der des Benziminoäthers schließt Hantzsch, daß ersteres der Hydroxylform entspricht. Die Kurven des Dimethyl-benzamids und Benzimino-äthylesters (beide im Methanol) sind in Abbild. 5 dargestellt; es sind zwei Gebiete selektiver Absorption vorhanden, das Maximum des langwelligen Bandes liegt beim Iminoäther bei etwa 2700 \AA ($\log \epsilon = 2.82$), das äußerst verwaschene Maximum des Dimethylbenzamids, das nur durch eine Richtungsänderung der Kurve angedeutet ist, liegt bei etwas kürzeren Wellen. Die kurzwelligen Banden liegen entsprechend bei 2280 \AA ($\log \epsilon = 4.08$) und 2250 \AA ($\log \epsilon = 3.78$). Es ist sicher, daß beide Banden dem Benzolrest zuzuordnen sind, denn auch bei der Benzoesäure sind sie, allerdings deutlicher, vorhanden; bei Benzoesäure-äthylester in Methanol liegen die Maxima nach G. Scheibe¹⁹⁾ bei 2730 \AA ($\log \epsilon = 2.96$) und 2300 \AA ($\log \epsilon = 4.20$). Vergleicht man mit diesen beiden Absorptionskurven diejenige des Benzamids (Abbild. 5) (Maxima etwa 2650 \AA und 2250 \AA), so kommt diese der Kurve des Iminoäthers zweifellos am nächsten. Trotzdem wird man Bedenken tragen, Benzamid als Oxyverbindung anzusprechen. Es liegen für eine Konstitutionsbestimmung die optischen Verhältnisse besonders ungünstig: In allen Fällen (Benzamid, Dimethylbenzamid, Benziminoäther) werden die dem Benzol zukommenden Eigenschwingungen gemessen, die durch die noch im Molekül vorhandenen Gruppen in bestimmter Weise modifiziert sind. Ferner ist zu berücksichtigen, daß hier die Lactamform mit dem Dimethylbenzamid verglichen wird, wobei die stillschweigende Annahme gemacht wird, daß die Wirkung der beiden Methylgruppen optisch zu vernachlässigen sei. Das ist aber nicht ohne weiteres statthaft.

Es scheint auch ganz allgemein das Absorptionsspektrum eines Stoffes, falls man ein am Stickstoff befindliches Wasserstoffatom durch Methyl ersetzt, stärker beeinflußt zu werden als etwa durch den Ersatz eines Wasserstoffatoms an einer Carboxylgruppe. Wir haben die Spektren des Anilins, Mono- und Dimethylanilins miteinander verglichen. (Abbild. 6.) Es sind hier drei Absorptionsgebiete vorhanden; beschränken wir uns auf das langwellige Band, so wird im Gegensatz zu dem Befunde beim Benzamid durch sukzessive Einführung der Methylgruppen die Absorption nach Rot verschoben, gleichzeitig wird aber die Tiefe des Bandes, d. h. die Differenz zwischen dem Extinktionswert



Abbild. 5.

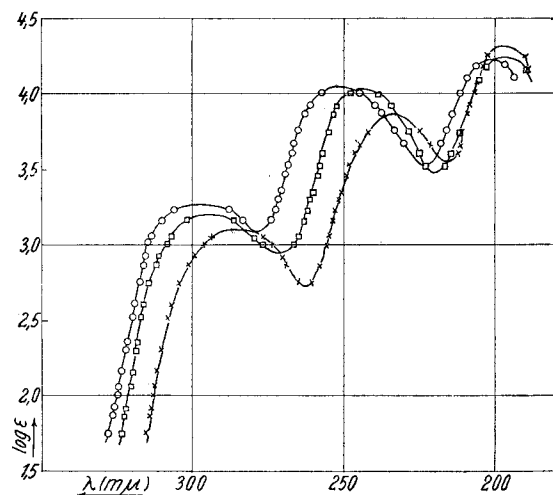
- ×—×—× Benzamid in CH_3OH
- — — Benzimino-äthylester in CH_3OH
- — — Dimethylbenzamid in CH_3OH .

¹⁹⁾ B. 59, 2623 [1926].

des Maximums ϵ_1 und des darauf folgenden Minimums ϵ_2 verringert. Für die drei Aniline ergibt sich folgendes:

	Maximum	Minimum	$\log \epsilon_1 - \log \epsilon_2$
Anilin	2850	2620	0.40
Monomethylanilin	2960	2720	0.26
Dimethylanilin	2980	2780	0.20

Denkt man sich nun diese Effekte vergrößert, d. h. die Differenz der ϵ -Werte weiter verringert, so werden schließlich Verhältnisse auftreten, wie



Abbild. 6.

+--+--+ Anilin in CH_3OH
 □-□-□ Monomethyl-anilin in CH_3OH
 o-o-o-o Dimethyl-anilin in CH_3OH .

sie bei Benzamid und seinen Methylderivaten beobachtet sind²⁰⁾. Der Vergleich der Absorptionskurven der primären, sekundären und tertiären Amide (s. Abbild. 7), $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ergibt weiter, daß die kurzwelligen Maxima sämtlich in der Nähe von 2250 Å liegen, hinsichtlich der kurzwelligen Bänder zeigt sich insofern eine Stetigkeit, als die Banden- andeutung bei $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_3$ etwas stärker als bei $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ entwickelt ist. Schließlich soll, um die Unsicherheit auf diesem Gebiete zu kennzeichnen, noch darauf hingewiesen werden, daß nach

K. v. Auwers²¹⁾ auch die refraktometrische Methode im Falle der Säureamide nicht zu eindeutigen Ergebnissen geführt hat.

Zusammenfassung.

Somit kann bei Verbindungen mit der Gruppe $\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot$ der Fall eintreten, daß die absorptionsspektroskopische Methode keinen Entscheid darüber gestattet, ob die Oxo- oder Oxy- (Lactim-Lactam) Form bzw. Gleichgewichte beider Formen vorliegen. Es wird das besonders dann der Fall sein, wenn die im Molekül vorhandene chromophore Gruppe weder in der einen noch in der anderen Form in ihrem Elektronenaufbau eine wesentliche Änderung erfährt; dann wird man zwar durch Umlagerung der Lactim- in die Lactamform eine gewisse Veränderung der Absorptionsbanden des gleichen Chromophors fest-

²⁰⁾ Es soll noch darauf hingewiesen werden, daß die Aniline und Benzamide nicht streng vergleichbar sind, es wird vielmehr auch die Stellung der Aminogruppe von Bedeutung sein, d. h. ihre mehr oder weniger große Entfernung vom Chromophor.

²¹⁾ Ztschr. physik. Chem. (A) **179**, 61 [1937]; B. **70**, 964 [1937].

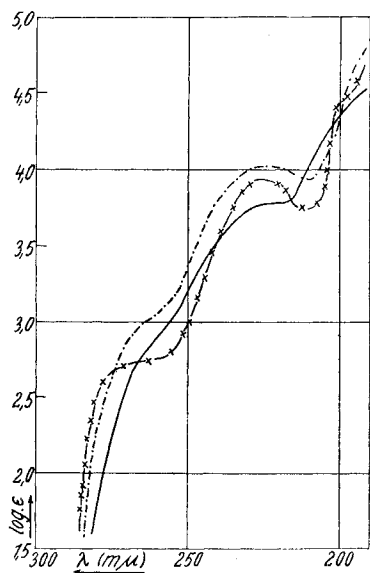
stellen, aber die Änderungen werden nur verhältnismäßig gering sein. Das trifft beim Benzamid zu; die Eigenschwingungen der an der Umlagerung beteiligten Gruppe (CO)NH, (C:N)OH liegen im kurzwelligen Ultraviolett und werden durch die Absorption des Benzols, die sich von 2700 Å bis zu kurzen Wellen erstreckt, überlagert. Man mißt somit im wesentlichen die Absorption des Benzols, dessen gelockerte Elektronen in ihren Bahnen durch die anderen im Molekül vorhandenen Gruppen eine Deformation erfahren haben. Günstiger wird der Fall liegen, wenn, wie beim Carbostryl, die fragliche Gruppe in den Chromophor eingebaut ist und durch Umlagerung, etwa der Lactam- in die Lactimform, der Chromophor eine wesentliche Änderung erfahren hat.

Bei der Keto-Enol-Tautomerie liegen die Verhältnisse besonders günstig. Das langwellige Maximum der CO-Gruppe in aliphatischer Bindung liegt in der Nähe von 2600 Å; durch gleichzeitige Anwesenheit von Phenylgruppen im Molekül des Acetons (bzw. Acetaldehyds) wird die langwellige der CO-Gruppe zuzuordnende Bande nach Rot und höheren Extinktionswerten verschoben, und zwar ist dieser Effekt besonders stark, wenn die Carbonylgruppe direkt mit dem Phenyl verknüpft ist²²⁾. Durch diese für die CO-Gruppe charakteristische Vorbande²³⁾ bei relativ niederen Extinktionen wird die Oxo-Form in der Regel leicht zu identifizieren und von der Oxy-Form zu unterscheiden sein.

Für die Zwecke der Konstitutionsbestimmung auf Grund von Lösungsspektren dürfte auch aus dem Vorhergehenden die Bedeutung der bislang meist nicht genügend beachteten Aufgabe hervorgehen, die gemessenen Absorptionsmaxima bestimmten Gruppen (Chromophoren) im Molekül der zu untersuchenden Verbindung zuzuordnen, was längst nicht immer möglich ist.

Wir kommen somit, ähnlich wie F. Arndt und B. Eistert²⁴⁾, zu dem Schluß, daß die Absorptions-Spektroskopie bei der Deutung gewisser Tautomeriefälle mit der Gruppe CO.NH versagen kann.

Wir gelangen allerdings auf ganz anderem Wege, nämlich von der rein methodischen Seite her, zu dieser Erkenntnis, während Arndt und Eistert auf Grund der Diskussion des Elektronensystems der Carbonamidgruppe und der Beziehungen zwischen Protomerie und Elektromerie zu der Folgerung kommen, daß das Tautomerieproblem innerhalb der Gruppe CONH nicht eindeutig durch Anwendung optischer Methoden gelöst werden kann. Bei der Diskussion der Spektren anderer tautomer reagierender Verbindungen soll auf diese Frage wieder eingegangen werden.



Abbild. 7.

- x—x— Benzamid in CH₃OH
- · · · — Methyl-benzamid in CH₃OH
- Dimethyl-benzamid in CH₃OH.

²²⁾ H. Ley u. H. Wingchen, B. **67**, 501 [1934].

²³⁾ G. Scheibe, B. **58**, 586 [1925].

²⁴⁾ B. **71**, 2040 [1938].

Methodisches.

Die ε -Werte sind durch die Beziehung $\varepsilon = 1/(c \cdot d) \cdot \log I_0/I$ definiert, wo c Mole pro l und d cm bedeuten. Die Messungen nach der Methode von V. Henri geschahen im Gebiet der Wellenlängen bis 2200 Å mit einem Quarzspektrographen von Steinheil²⁵⁾, im Gebiete kürzerer Wellen bis etwa 1800 Å mit Hilfe einer Fluorit-Vakuumapparatur²⁶⁾. In der Nähe des Übergangsbereiches, etwa zwischen 2200 und 2300 Å, besteht aus technischen Gründen eine gewisse Unsicherheit.

In der Regel wurden 0.01- und 0.001-mol. Lösungen untersucht; bei der Benutzung der Vakuumapparatur gingen wir mit den Schichtdicken bis auf 20 μ herunter. Die Alkalisalze des Carbostyrils und Benzimidazols wurden bei großem Überschuß von Natriummethylat untersucht, der für die 0.01-mol. Lösung etwa das 20—40-fache des theoretischen Wertes ausmachte; wurden diese Lösungen verdünnt, so geschah das mit dem ursprünglich benutzten Methylat, um die Hydrolyse möglichst zurückzudrängen.

Die Darstellung des Carbostyryl-*N*-methylesters geschah nach P. Friedländer und F. Meyer²⁷⁾, die des *O*-Esters nach P. Friedländer und H. Ostermaier²⁸⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft haben wir für Überlassung von Mitteln bestens zu danken.

39. Fritz Arndt und Bernd Eistert: Über die konstitutionellen Voraussetzungen der Mesomerie. Stereomerie und Mesomerie (Mit Bemerkungen von K. A. Jensen).

[Aus Ludwigshafen a. Rh. eingegangen am 16. Dezember 1938.]

In einer kürzlich mitgeteilten Abhandlung „Über die Tautomerie und Mesomerie der Carbonamid-Gruppe“¹⁾ haben wir auf einige neue Gesichtspunkte hingewiesen, die sich aus der Mesomerie-Vorstellung für die Behandlung von Tautomerie-Problemen ergeben. Zu weitgehend übereinstimmenden Folgerungen kommt K. A. Jensen²⁾ in einer kurz nach unserer Arbeit veröffentlichten Abhandlung „Zur Definition der Tautomerie“. Insbesondere betont auch Jensen, daß Tautomerie-Verhältnisse als solche nur durch Infrarot- und Raman-Effekte, nicht dagegen durch optische Effekte im Sichtbaren und Ultraviolett erkennbar seien; er nimmt dabei zu der Diskussion Biltz-Fromherz über die Tautomerie der Harnsäure³⁾ im gleichen Sinne Stellung wie wir. Daß hier ein anderer Fachgenosse ganz unabhängig und nahezu gleichzeitig ebenfalls auf die Wichtigkeit der neuen Gesichtspunkte

²⁵⁾ Näheres s. H. Ley u. F. Volbert, Ztschr. physik. Chem. (A) **130**, 308 [1927].

²⁶⁾ H. Ley u. B. Arends, Ztschr. physik. Chem. (B) **17**, 201 [1932].

²⁷⁾ B. **20**, 2009 [1887].

²⁸⁾ B. **15**, 332 [1882]; s. auch L. Knorr, B. **30**, 930 [1897].

¹⁾ F. Arndt u. B. Eistert, B. **71**, 2040 [1938].

²⁾ Journ. prakt. Chem. N. F. **151**, 177 [1938].

³⁾ H. Biltz, Journ. prakt. Chem. N. F. **145**, 65 [1936]; H. Fromherz u. A. Hartmann, B. **69**, 2420 [1936]; H. Biltz, ebenda, 2750; E. Agallidis, H. Fromherz u. A. Hartmann, B. **71**, 1391 [1938].