

## Mittheilungen.

### 1. A. Hantzsch und Alfred Werner: Ueber räumliche Anordnung der Atome in stickstoffhaltigen Molekülen.

(Eingegangen am 20. December 1889; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Diejenigen Fälle von Isomerie, welche nach der Structurtheorie nicht zu erklären sind, werden gegenwärtig bekanntlich fast durchweg nach van't Hoff und Wislicenus auf Verschiedenheit der räumlichen Lagerung der Atome im Moleküle zurückgeführt und als geometrisch oder stereochemisch Isomere betrachtet.

Es ist überflüssig, auf diese allgemein bekannte und fast allgemein anerkannte Hypothese an dieser Stelle nochmals einzugehen; um so weniger, als die drei Hauptsätze derselben auch in diesen Berichten von K. Auwers und V. Meyer<sup>1)</sup> wiedergegeben sind; es ist indess nicht überflüssig, hervorzuheben, dass sich alle bisherigen Betrachtungen über räumliche Isomerie allein auf das Kohlenstoffatom beziehen: Die Isomerie beruht entweder auf dem Vorhandensein eines

resp. mehrerer sogen. asymmetrischer Kohlenstoffatome  $C \begin{cases} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \\ R_4 \end{cases}$

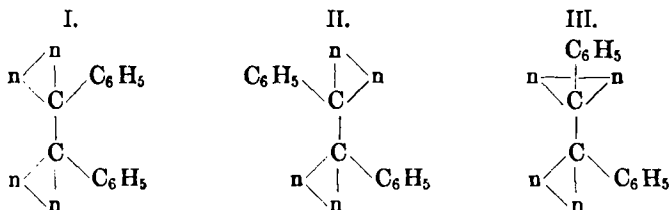
oder auf der verschiedenen Vertheilung der Substituenten an einem Complexe von zwei doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen  $>C=C<$ .

Allein während sich hiernach die grosse Mehrzahl dieser geometrisch Isomeren, besonders auch in ihren gegenseitigen Beziehungen, nach den speciellen Vorstellungen von J. Wislicenus, auf überraschend einfache Weise erklären lässt, so hat sich doch eine kleine Gruppe isomerer Substanzen diesen Anschauungen wenigstens nicht ohne weiteres unterordnen lassen. Die isomeren Monoxime und Dioxime des Benzils sind nach den scharfsinnigen Untersuchungen von K. Auwers und V. Meyer ebenso sicher isomer, als sicher nicht strukturisomer. Die Verschiedenheit dieser Oxime wird nach den genannten Forschern allerdings auch auf geometrische Isomerie, und zwar auf verschiedene räumliche Anordnung der Radicale  $C_6H_5$  und  $NOH$  in Bezug auf die Gruppe der durch einfache Bindung verknüpften zwei Kohlenstoffatome zurückgeführt. Sie ertheilen z. B. den

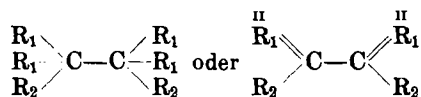
<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 734.

drei Benzildioximen folgende Formeln<sup>1)</sup>, in welchen ebenfalls der Uebersichtlichkeit wegen die Gruppe =NOH durch das Symbol

$\begin{matrix} \diagup n \\ | \\ \diagdown n \end{matrix}$  wiedergegeben werden soll:



Allein, wie Auwers und V. Meyer ebenfalls entwickelt haben, ist die diesen stereochemischen Formeln zu Grunde liegende Anschauung mit dem sogen. zweiten Satze van't Hoff's nicht direct vereinbar; denn nach diesem sind zwei durch nur eine Affinitätseinheit verbundene Kohlenstoffatome um diese Verbindungsaxe drehbar. In Körpern der Form



(welch' letzterer die Benzildioxime entsprechen) ist die gegenseitige räumliche Lagerung der Substituenten ( $R_1$  und  $R_2$ ) in Folge dieser Drehbarkeit nicht fixirt, und es sollten daher auch die obigen stereochemischen Formeln der Benzildioxime nach diesem Satze nur mehr oder weniger begünstigte Zustände der intermolekularen Atombewegung eines und desselben Moleküles, nicht aber an sich verschiedene Atomgruppierungen, d. i. wirkliche Isomere darstellen. K. Auwers und V. Meyer bezweifeln daher die allgemeine Giltigkeit dieses zweiten Satzes von van't Hoff; sie nehmen vielmehr an, dass zwei Kohlenstoffatome auf zwei verschiedene Arten mit einander durch einfache Bindung verknüpft sein können; erstens auf die normale Art, welche die freie Drehbarkeit des Systems um seine Verbindungsaxe gestatte, und auf eine zweite, allerdings seltener auftretende Weise, bei welcher diese Rotation nicht eintreten könne<sup>2)</sup>. Dieser letztere Fall liege gerade bei den isomeren Oximen des Benzils vor, so dass z. B. obige Formeln gesonderten Formen, d. i. isomeren Körpern entsprechen.

Um weiter zu erklären, wie unter Umständen die freie Drehbarkeit des Systems  $\begin{matrix} \diagdown \\ | \\ \diagup \end{matrix} C - C \begin{matrix} \diagup \\ | \\ \diagdown \end{matrix}$  um seine Verbindungsaxe aufgehoben

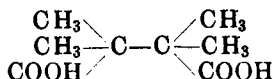
<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 790.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 815.

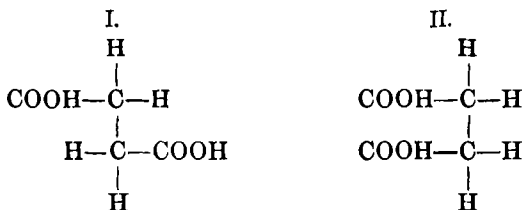
werden könne, stellen V. Meyer und E. Riecke<sup>1)</sup> eine sehr geistreiche, aber etwas complicirte Hypothese auf über das Wesen der Valenz, auf welche hier nur verwiesen werden kann.

Die Berechtigung derartiger Anschauungen schien vor Kurzem noch durch eine weitere Beobachtung gestützt zu werden; es hatte

den Anschein, als ob auch isomere Körper der Form  $\begin{array}{c} R_1 \\ R_1 \\ R_2 \end{array} \diagdown \text{C} - \text{C} \begin{array}{c} R_1 \\ R_1 \\ R_2 \end{array} \diagup$  in Gestalt zweier verschiedener Tetramethylbernsteinsäuren



existiren<sup>2)</sup>; allein wie K. Auwers und V. Meyer kürzlich mitgetheilt haben, ist die eine dieser beiden angeblich isomeren Tetramethylbernsteinsäuren vielmehr  $\alpha\alpha$ -Dimethyladipinsäure<sup>3)</sup>, oder vielmehr, nach Privatmittheilung V. Meyer's, wahrscheinlich unsymmetrische  $\alpha\alpha$ -Trimethylglutarsäure:  $\text{COOH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$ . Auch überzeugte sich der Eine von uns (Hantzsch) schon vor einiger Zeit auf Anregung von F. Herrmann, dass durch Reduction von Fumarsäure und Maleinsäure unter den grössten Vorsichtsmaassregeln, bei Behandlung mit Natriumamalgam im Kohlensäurestrom bei 0°, nicht verschiedene, sondern identische Bernsteinsäuren hervorgehen. Die Verbindungen aus Fumarsäure (1) und aus Maleinsäure (2):



entsprechen also nicht isomeren Formen; vielmehr wird sich die weniger begünstigte Gruppierung (2) sofort in die begünstigte Lagerung (1) durch Drehung verwandelt haben.

Es ist also Isomerie bei Körpern von der allgemeinen Form

$\begin{array}{c} R_1 \\ R_1 \\ R_2 \end{array} \diagdown \text{C} - \text{C} \begin{array}{c} R_1 \\ R_1 \\ R_2 \end{array} \diagup$  bisher mit Sicherheit nicht nachgewiesen, und der

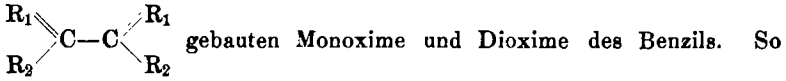
zweite Satz van't Hoff's, dass für derartige Substanzen bei einfacher Kohlenstoffbindung nur mehr oder weniger begünstigte Atomlage-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 946.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 2011.

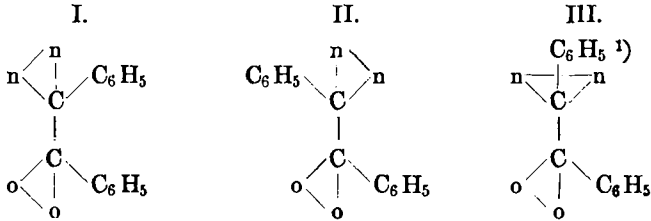
<sup>3)</sup> Diese Berichte XXII, 3005.

rungen, aber nicht wirkliche stereochemisch Isomere existiren, gilt hiernach doch allgemein, mit alleiniger Ausnahme der nach dem Typus

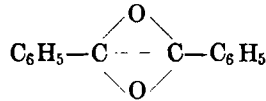


bleibt auch die Hypothese von V. Meyer und E. Riecke vorläufig auf diesen einzigen Fall beschränkt, ganz abgesehen natürlich davon, dass sie an sich nicht nur berechtigt, sondern vollständig richtig sein kann.

Allein der angezogenen Entwicklung zu Folge sollten auch statt der bekannten 2 isomeren Monoxime des Benzils deren drei existiren, mit den stereochemischen Formeln:



und endlich vermag man nicht recht einzusehen, warum gerade nur die Oxime des Benzils, und nicht auch dieses selbst derartige eigenthümliche Isomerien aufweisen. Ist doch gerade nach V. Meyer!<sup>2)</sup> das »Isobenzil« ein Structurisomeres des Benzils, und zwar wegen seiner Indifferenz gegen Hydroxylamin im Sinne der Formel



constituirt.

Dieser letztere Umstand, d. i. die Thatsache, dass nur die Oxime des Benzils stereochemische Isomerien aufweisen, fällt noch mehr ins Gewicht, wenn man einen zweiten, vielfach untersuchten, aber immer noch nicht befriedigend erklärten Fall von Isomerie bedenkt: denjenigen der Existenz zweier isomerer Oxime des Benzaldehydes. Die betr. Oxime sind zwar bis vor Kurzem nach den eingehenden Arbeiten Beckmann's<sup>3)</sup> als Structurisomere aufgefasst worden, deren Verschiedenheit auf verschiedene Constitution der Oximidgruppe (NOH) zurückzuführen sei. Das gewöhnliche Ben-

1) Für (O) wird (o—o) gesetzt.

2) Diese Berichte XXI, 809.

3) Diese Berichte XXII, 429, 516, 1531 und 1591.

zaldoxim enthalte die normale Gruppe  $>\text{NOH}$ , das Isoderivat die

abnorme Gruppe  $\begin{array}{l} \text{NH} \\ | \\ \text{O} \end{array}$  :

Benzaldoxim,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{NOH}$ . Isobenzaldoxim,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \text{NH} \\ | \\ \text{O} \end{array}$

Allein H. Goldschmidt<sup>1)</sup> hat kürzlich überzeugend dargethan, dass obige Formel des Isoaldoxims unhaltbar ist. Beckmann beweist nur, dass der aus diesem Oxim erhaltene feste Benzyläther das Benzil am Stickstoff gebunden enthält<sup>2)</sup>; in derselben Publication wird erwähnt, dass der Aethyläther des  $\beta$ -Aldoxims mit Salzsäure Chlormethyl abspaltet, was »auf Umlagerung beruhen kann, die bei der Alkylierung stattfindet«, und nach loc. cit. S. 1536 »entstehen bei der Veresterung des  $\beta$ -Benzaldoxims neben den  $\beta$ -Aethern bisweilen grosse Mengen Producte, welche sich gegen Jodwasserstoffsäure wie  $\alpha$ -Aether verhalten«.

H. Goldschmidt beweist nun positiv, dass das  $\beta$ -Aldoxim genau wie die  $\alpha$ -Verbindung mit Phenylisocyanat nach Art aller normalen Oxime mit einer Hydroxylgruppe reagirt; ja, eine Spur Salzsäure wandelt das Additionsproduct des  $\beta$ -Benzaldoxims in das des  $\alpha$ -Benzaldoxims um, was unmöglich wäre, wenn das erstere zufolge

Beckmann's Auffassung der Formel  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \text{N} \cdot \text{CONHC}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{O} \end{array}$

entspräche. H. Goldschmidt schliesst seine sehr bemerkenswerthe Untersuchung mit den Worten:

»Nach dem oben Entwickelten fällt der Unterschied, den man zwischen der Isomerie der Benzaldoxime einerseits und der Benzildioxime andererseits gemacht hat, fort. Man hat keinen Grund mehr, bei den beiden Klassen isomerer Oxime verschiedene Ursachen der Isomerie anzunehmen. Was diese Ursache eben ist, lässt sich jetzt wohl noch nicht sagen. Vielleicht liegt thatsächlich eine Art von stereochemischer Isomerie vor, welche jedoch durch die bisher bekannt gewordenen Hypothesen ihre Deutung nicht findet.«

Forscht man nun in der Literatur noch weiter nach solchen Isomerien, welche zur Zeit noch nicht, oder noch nicht genügend erklärt worden sind, so findet man zunächst, dass Piutti<sup>3)</sup> eine Oximidoätherbernsteinsäure entdeckt hat, welche zwar dieselbe Constitution wie die von Ebert aus Succinylbernsteinsäureäther erhaltene Aethersäure, also die Formel  $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CNOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , aber ganz andere

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 3113.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 1531.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXII, Ref. 241.

Eigenschaften besitzt. Wahrscheinlich liegt die Sache hier genau wie bei den Benzaldoximen, und die versuchsweise für das neue Isomere

aufgestellte Formel  $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ | \\ \diagdown \text{NH} \end{array} - \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  wird das

gleiche Schicksal erleiden, wie die des Isobenzaldoxims. Sodann erinnert man sich sogleich der verschiedenen merkwürdigen »Modificationen« der Hydroxamsäuren, deren Strukturformel nach Lossen's

neuester Untersuchung die folgende ist:  $\text{C}_x\text{H}_y \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ | \\ \diagdown \text{NOH} \end{array}$ . Endlich

gehören hierher die von J. V. Janovski aufgefundenen zwei isomeren *p*-Azoxytoluole<sup>1)</sup> und Trinitroazotoluole), welche zum Theil auch verschiedene Substitutionsproducte liefern. Bezüglich dieser Azokörper bemerkt auch Janovski, dass »der Isomeriefall ein stereochemischer ist und nur eine Analogie bietet zu den stereochemischen Isomerien, die V. Meyer in seiner Arbeit über Dioxime und Monoxime des Benzils beschrieben hat.

Sieht man von den isomeren Trithioaldehyden und Ketonen<sup>2)</sup> vorläufig an dieser Stelle ab, so liegt die Frage nahe, ob die erwähnten Isomerien nicht sämtlich durch das gleiche Prinzip erklärt werden könnten. Dieselben enthalten sämtlich Stickstoff und sodann entweder Doppelbindung zwischen einem Stickstoff- und einem Kohlenstoffatom, oder Doppelbindung zwischen 2 Stickstoffatomen. Vielleicht könnte die Ursache dieser Isomerie in gewissen Eigenschaften des Stickstoffatoms zu suchen sein, und zwar, da in manchen dieser Fälle zweifellos geometrische Isomerien vorliegen, in einer verschiedenen räumlichen Anordnung der an das Stickstoffatom gebundenen Gruppen in Bezug auf dieses Atom selbst. Mit anderen Worten, es war zu untersuchen, ob die von van't Hoff und Wislicenus hinsichtlich des Kohlenstoffatoms entwickelte Hypothese sich nicht auch auf das Stickstoffatom, und schliesslich vielleicht sogar auch auf andere polyvalente Atome übertragen liesse.

Hierbei muss zunächst erwähnt werden, dass von zwei verschiedenen Seiten bereits Anschauungen ausgesprochen worden sind, welche der unserigen entfernt ähnlich sind. Willgerodt<sup>3)</sup> äussert gelegentlich zweier angeblich stereochemisch isomeren Dinitrohydrazobenzole eine Ansicht über die räumliche Vertheilung der fünf Stickstoffvalenzen und neuerdings sprechen sogar J. H. Burch und

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 1172.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 2599.

<sup>3)</sup> Journ. für prakt. Chem. 37, 449.

J. E. Marsh<sup>1)</sup> wenigstens von der Möglichkeit, zugleich aber allerdings auch von der in der geometrischen Vorstellung liegenden Schwierigkeit, die Hypothese van't Hoff's auf andere Elemente zu übertragen. Indess ist dieser Gedanke von keiner Seite weiter verfolgt worden.

Die von uns zu entwickelnde Hypothese zur Erklärung dieser geometrischen Isomerien bei Stickstoffverbindungen basirt auf folgender einfachen Voraussetzung:

Die drei Valenzen des dreiwerthigen Stickstoffatoms (vielleicht auch die Valenzen anderer mehrwerthiger Atome) liegen mit dem Stickstoffatom selbst nicht unter allen Umständen in einer Ebene.

Diese Voraussetzung ist zunächst zu begründen. Es ist zu zeigen, dass die drei Valenzen des Stickstoffatoms bei gewissen Stickstoffverbindungen gar nicht in einer Ebene orientirt sein können.

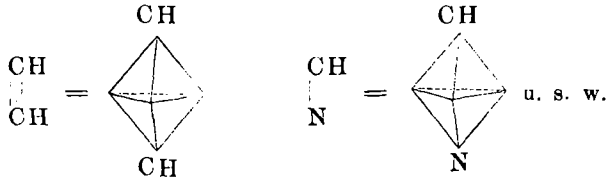
Ganz unabhängig von der Vorstellung, welche man sich a priori über die Richtung der Stickstoffvalenzen bilden mag, ja, selbst wenn man für die einfachsten Stickstoffverbindungen auch den einfachsten Fall für den wahrscheinlichsten erachten mag, dass diese drei Valenzen in einer Ebene, dass also z. B. im Molekül des Ammoniaks alle vier Atome ebenfalls in einer Ebene liegen — in einer Gruppe von Stickstoffverbindungen müssen diese drei Valenzen eine Ablenkung aus der Ebene erfahren haben: erstens in allen denjenigen Stickstoffverbindungen, in welchen die drei Valenzen des Stickstoffatoms an drei Valenzen eines und desselben Kohlenstoffatoms gebunden sind, also in den Cyanverbindungen von der Form  $RC \equiv N$ , und zweitens in allen denjenigen Stickstoffverbindungen, in welchen das Stickstoffatom  $N'''$  eine Methingruppe  $(CH)'''$  vertritt, also in den zahlreichen ringförmigen Verbindungen vom Typus des Pyridins, Thiazols, Chinolins u. s. w. Denn in all' diesen Fällen werden von den 4 nach den Ecken eines Tetraeders hin gerichteten Affinitäten des Kohlenstoffatoms drei durch diejenigen des Stickstoffatoms gebunden resp. vertreten, und wenn man auch annehmen muss, dass nach v. Baeyer's Spannungstheorie bei Eintritt mehrfacher Bindung, und nach J. Wislicenus durch die gegenseitige Einwirkung der an das Kohlenstoffatom gebundenen Gruppen die Valenzen dieses Atoms aus ihrer ursprünglichen Richtung abgelenkt werden, so ist es doch gerade im Sinne der räumlichen Vorstellungen von Wislicenus ganz undenkbar, dass für Verbindungen wie  $HC \equiv N$ ,  $(C_5H_5) \equiv N$  u. s. w. die drei an Stickstoff gebundenen Kohlenstoffvalenzen in eine Ebene fallen sollten. Daraus folgt aber nothwendig,

<sup>1)</sup> Journ. of the Chem. Soc. 55, 654.

dass für Verbindungen vom Typus  $X''' \equiv N$  die drei Valenzen des Stickstoffatoms ebenfalls nicht in eine Ebene fallen können; d. i. dies ergibt, mit anderen Worten ausgedrückt, die Grundhypothese:

Die drei Valenzen des Stickstoffatoms sind bei gewissen Verbindungen nach den Ecken eines (jedenfalls nicht regulären) Tetraeders hin gerichtet, dessen vierte Ecke vom Stickstoffatom selbst eingenommen wird.

So erhält man z. B. für die nitrilartigen Cyanverbindungen den Acetylenkörpern ganz entsprechende räumliche Symbole:



Bei derartigen Körpern kann natürlich von stereochemischer Isomerie in Bezug auf das Stickstoffatom keine Rede sein.

Wenn man aber die Verbindungen mit dreifacher Stickstoffkohlenstoffbindung von der allgemeinen Form  $\begin{array}{c} \text{XC} \\ ||| \\ \text{N} \end{array}$  den Verbindungen mit dreifacher Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen von der Form  $\text{CX}$

vergleichen muss, so darf man auch die Verbindungen mit  $(\text{CH})$  Doppelbindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff, von der Form  $\text{CXY}$ , den Körpern mit Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoff-

atomen von der Form  $\begin{array}{c} \text{CXY} \\ || \\ (\text{CH})\text{Z} \end{array}$  an die Seite stellen; auch hier kann

man erstere aus letzteren durch Substitution von  $(\text{CH})$  durch  $\text{N}$  ableiten. Und wenn im letzteren Falle bekanntlich geometrische Isomeren (z. B. für den Specialfall  $\begin{array}{c} \text{CHR} \\ | \\ \text{CHR} \end{array}$  sogen. fumaröide und maleinöide

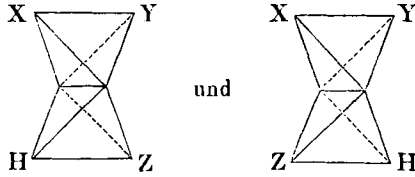
Form) auftreten, so ist auch bei der entsprechenden Stickstoffverbindung eine ähnliche Erscheinung denkbar. Es könnte bei derartigen Substanzen die dritte, nicht an Kohlenstoff gebundene Valenz des Stickstoffatoms, d. i. das  $\text{Z}$  in der Gruppe  $= \text{N}-\text{Z}$ , sich in derselben

Weise in Bezug auf die Gruppe  $\begin{array}{c} \text{X}-\text{C}-\text{Y} \\ || \\ \text{N} \\ | \end{array}$  räumlich orientiren, wie es

für die Körper mit doppelter Kohlenstoffbindung nachgewiesen ist.

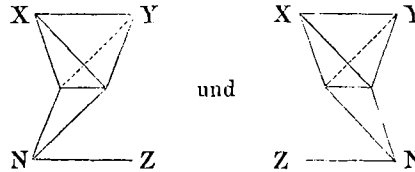


I. Es können also den beiden stereochemisch isomeren Kohlenstoffverbindungen der Form  $XY:C = (CH)Z$



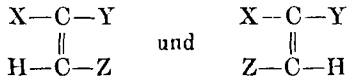
und

zwei stereochemisch isomere Kohlenstickstoffverbindungen von der Form  $XY:C = (N)Z$  entsprechen:

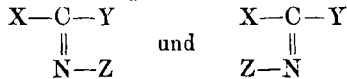


und

welche körperlich zu denkende Formeln der Raumpersparnis wegen gleich denen der Körper mit Kohlenstoffdoppelbindung:



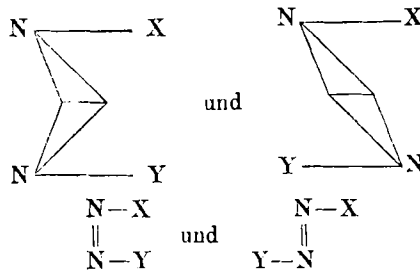
für die Verbindungen mit Kohlenstickstoffbindung analog in folgender vereinfachten Schreibweise dargestellt werden können:



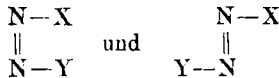
In diesem Sinne sollen im Folgenden die stereochemischen Formeln derartiger Substanzen stets angewandt und verstanden werden.

Dieselbe Anschauung lässt sich natürlich auch auf Verbindungen mit Doppelbindung zwischen zwei Stickstoffatomen übertragen.

II. Stickstoffverbindungen von der Form  $\begin{array}{c} NX \\ || \\ NY \end{array}$  lassen sich ebenfalls mit Kohlenstoffverbindungen von der Form  $\begin{array}{c} (CH)X \\ || \\ (CH)Y \end{array}$  vergleichen, sind also auch in 2 stereochemisch Isomeren denkbar:



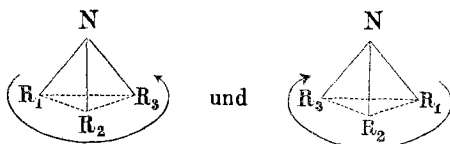
und



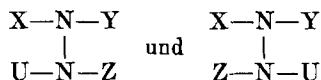
III. Consequenter Weise muss hiernach wenigstens auch in Betracht gezogen werden, dass alsdann auch Stickstoffverbindungen ohne Doppelbindung existiren könnten, deren an Stickstoff gebundene Radicale mit diesem Atome nicht in einer Ebene lägen. Es fragt sich, ob nicht auch:

a) Verbindungen vom Typus des Ammoniaks bei Verschiedenheit der drei an Stickstoff gebundenen Radicale:  $\text{N} \begin{matrix} \nearrow \text{R}_1 \\ \leftarrow \text{R}_2 \\ \searrow \text{R}_3 \end{matrix}$  entsprechend den

Kohlenstoffverbindungen  $\text{CH} \begin{matrix} \nearrow \text{R}_1 \\ \leftarrow \text{R}_2 \\ \searrow \text{R}_3 \end{matrix}$  in geometrisch Isomeren erscheinen könnten:



sowie b) Verbindungen vom Typus des Hydrazins in folgenden stereochemischen Isomeren möglich wären:

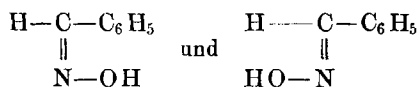


Diese Theorie der räumlichen Anordnung der Atome bei Stickstoffverbindungen gestattet nunmehr eine einfache Erklärung sämtlicher oben angeführten Isomerien unter vollständiger Aufrechterhaltung des zweiten Satzes van't Hoff's.

I. Die isomeren Oxime bilden einen Specialfall der Körper mit Doppelbindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff, deren Isomerien unter I entwickelt worden sind.

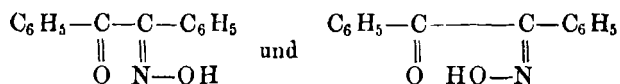
1) Monoxime der Form  $\begin{matrix} \text{X} \\ \diagdown \\ \text{Y} \end{matrix} > \text{C}=\text{N}-\text{OH}$  können hiernach in zwei geometrisch Isomeren auftreten.

a) Die beiden isomeren Benzaloxime  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{NOH}$  erhalten hiernach die räumlich zu denkenden Formeln:



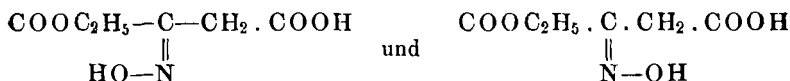
d. h., das Hydroxyl der Oximidgruppe befindet sich entweder mit dem Phenyl, oder mit dem Wasserstoff des Benzylidens in »correspondirender Lage«.

b) Die beiden isomeren Benzilmonoxime sind ganz analog constituirte:



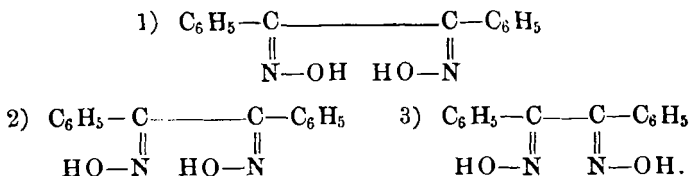
und lassen zugleich das dritte, bisher vergeblich versuchte isomere Monoxim als unmöglich erscheinen.

c) Die beiden isomeren Oximidoätherbernsteinsäuren sind verschieden in folgendem Sinne:



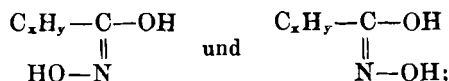
2) Dioxime der Form  $\begin{array}{c} \text{X}-\text{C}=\text{NOH} \\ | \\ \text{X}-\text{C}=\text{NOH} \end{array}$  sind in drei Isomeren denk-

bar: von den beiden Hydroxyl-tragenden Ecken der beiden »Stickstofftetraëder« können erstens beide Ecken einander zugewandt sein; zweitens beide Ecken einander abgewandt sein; drittens kann das Hydroxyl des ersten Tetraëders dem des zweiten zugewandt, das Hydroxyl des zweiten Tetraëders dem des ersten aber abgewandt sein. Die drei isomeren Benzildioxime illustriren diesen Fall; derselbe liesse sich alsdann auch so ausdrücken: Von den Hydroxylgruppen des Oximids befindet sich erstens keine, zweitens eine, drittens beide in correspondirender Lage zur Phenylgruppe:



3) Wie bereits oben angedeutet, könnten vielleicht auch die Hydroxamsäuren in ihren verschiedenen »Modificationen« z. Th. stereochemische Isomere darstellen; lassen sie sich doch gerade nach Lossen's neuesten Untersuchungen<sup>1)</sup> im Sinne der Formel

$\text{C}_x\text{H}_y > \text{C}=\text{N}-\text{OH}$  in zwei Raumisomeren denken:



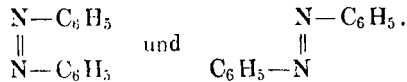
doch liegen die Verhältnisse hier entschieden noch complicirter, da diese zugleich tautomeren Verbindungen auch in desmotropen Modi-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 252, 170.

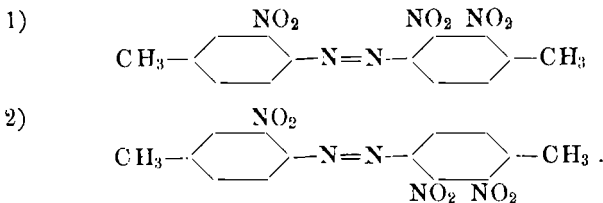
ficationen auftreten könnten; es soll daher über diese Frage eine bestimmte Meinung noch nicht ausgesprochen werden.

II. Nach den obigen, unter diesem Abschnitt gegebenen Entwicklungen könnten auch Verbindungen mit Doppelbindung zwischen zwei Stickstoffatomen geometrische Isomerien aufweisen. Die wichtigsten in diese Kategorie gehörigen Verbindungen wären die Azokörper.

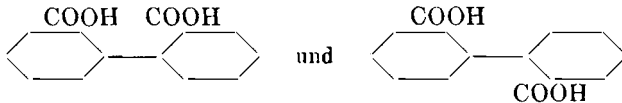
So könnte das Azobenzol  $\begin{array}{c} \text{N}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{N}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ , welches dem Stilben  $\begin{array}{c} \text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$  entspricht, vielleicht in zwei Isomeren vorkommen:



Nun sind dieselben allerdings nicht beobachtet worden; allein man wird sich hierüber um so weniger wundern dürfen, als gerade eben auch beim Stilben die beiden entschieden existirenden Isomeren bisher trotz besonderer in dieser Richtung angestellter Versuche noch nicht aufgefunden worden sind. Allein von Bedeutung für die Möglichkeit der Existenz isomerer Azoverbindungen ist die kürzlich mitgetheilte Beobachtung Janowski's von dem Vorkommen<sup>1)</sup> zweier verschiedener, aber zufolge ihrer Spaltung structuridentischer Trinitroazotoluole. Der Entdecker schlägt für dieselben folgende Formeln vor:



Allein dieselben müssen, wenigstens bei Gültigkeit des zweiten Satzes von van't Hoff, identische Körper repräsentiren, um so mehr, als bekanntlich für die ähnlich constituirte Diphensäure die Identität der Formeln



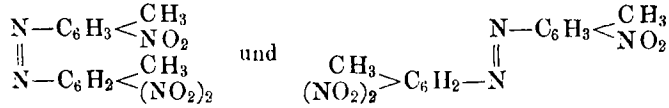
nachgewiesen worden ist<sup>2)</sup>.

Nach unserer Vorstellung bilden diese isomeren Trinitroazotoluole ein Beispiel, allerdings auch zur Zeit das einzige Beispiel für die

<sup>1)</sup> Monatsh. für Chem. X, 583.

<sup>2)</sup> Graebe, diese Berichte XX, 849.

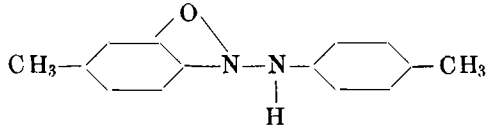
Existenz stereochemisch isomerer Azoverbindungen im Sinne der Formeln:



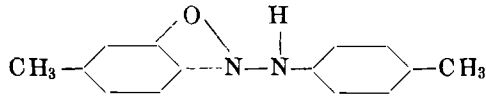
Dagegen können auch die beiden ebenso merkwürdigen isomeren

*p*-Azoxytoluole  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\overset{\text{O}}{\text{N}}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$  desselben Forschers, welche ebenfalls structuridentisch sind <sup>1)</sup>, auf völlig befriedigende Weise durch unsere Theorie als stereochemisch Isomere erklärt werden. Auch hier können die von Janowski vorgeschlagenen Formeln

1)



2)



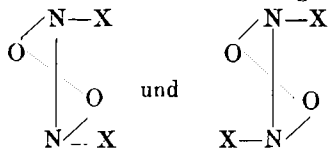
nur verschiedene Phasen der intermolekularen Atombewegung eines und desselben Moleküles darstellen.

Die beiden *p*-Azoxytoluole sind vielmehr ebenfalls zur Gruppe der stereochemisch isomeren Stickstoffverbindungen mit Doppelbindung zwischen den beiden Stickstoffatomen zu rechnen, nur mit dem unwesentlichen Unterschiede, dass diese beiden Atome nur mit einer Valenz direct verkettet sind, mit der anderen dagegen indirect vermittelt des zweiwerthigen Sauerstoffatoms zusammenhängen. Man ersieht also, dass im Princip dieselbe Isomerie wie bei den Azoverbindungen vorliegt; nur lassen sich die beiden Fälle etwas weniger deutlich in den perspectivisch zu denkenden Formeln in der Ebene darstellen; an den Modellen erkennt man sofort, dass auch Körper von der Form



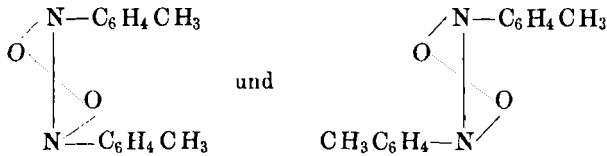
in zwei, und nur in zwei geometrisch Isomeren existiren

können. Vielleicht tritt die Verschiedenheit in den Symbolen am besten hervor, wenn man für das Sauerstoffatom O" das zweitheilige Zeichen  $-(\text{O}-\text{O})-$  einführt und die Formeln folgendermaassen schreibt:



<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 1176 und Monatsh. für Chem. 10, 585.

Die beiden Azoxytoluole erhalten also die Formeln:



Auch verhalten sich dieselben, wie man es von stereochemisch isomeren Substanzen erwarten kann. Sie liefern bisweilen von einander verschiedene Derivate, z. B. Monobrom- und Mononitro-Substitutionsproducte; aber das Trinitroderivat beider ist identisch, und durch Brom- und Eisessig geht das  $\beta$ -Derivat in die  $\alpha$ -Verbindung über.

III. Isomerie bei Körpern der Form  $\text{N} \begin{array}{l} \langle \text{R}_1 \\ - \text{R}_2 \\ \text{R}_3 \end{array}$  und  $\begin{array}{l} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{array} \text{N}-\text{N} \begin{array}{l} \langle \text{R}_3 \\ \text{R}_4 \end{array}$ ,

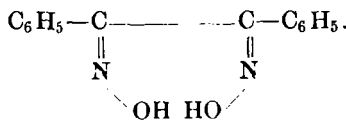
also bei Stickstoffverbindungen ohne Doppelbindung, ist bisher mit Sicherheit noch nicht beobachtet worden; am Schlusse der Abhandlung wird die Möglichkeit dieser Fälle erörtert werden.

Die Bestimmung der räumlichen Lagerungsverhältnisse in geometrisch isomeren Stickstoffverbindungen kann in einigen Fällen bereits mit einiger Sicherheit vorgenommen werden. Zunächst bei den stereochemisch isomeren Oximidoverbindungen. Am einfachsten liegen die Verhältnisse bei den Benzildioximen. Diesen drei Isomeren wird man, basirend auf den Forschungen von K. Auwers und V. Meyer<sup>1)</sup>, entsprechend der grösseren oder geringeren Neigung, in das nur in einer Form existirende Anhydrid  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$  überzugehen, ganz entsprechende Raumformeln



zuweisen, wie es die genannten Forscher gethan haben. Die von denselben bestimmten relativen Stellungen der Hydroxylgruppen des Oximids werden ja dadurch nicht beeinflusst, dass diese Substanzen nach unserer Auffassung geometrisch isomer sind in Bezug auf den Stickstoff und nicht auf den Kohlenstoff.

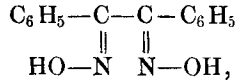
Im » $\gamma$ -Benzildioxim«, welches am leichtesten, so z. B. schon beim Versuche, es aus seinen Säureäthern zurückzugewinnen, in das Anhydrid übergeht<sup>2)</sup>, sind die beiden Hydroxylgruppen einander zugewandt:



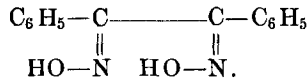
<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 3515; XXII, 567 u. 705.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 705.

Das » $\beta$ -Benzildioxim«, welches die beständigste, bei allen energischen Reactionen sich bildende Configuration darstellt, wird durch folgende Formel dargestellt:

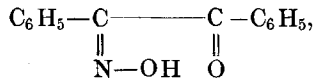


und das » $\alpha$ -Dioxim«, welches seinem Verhalten und seiner Beständigkeit nach eine Mittelstellung einnimmt, besitzt diese letztere auch hinsichtlich der Richtung der Hydroxylgruppen:

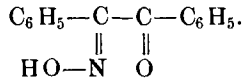


Auch für die beiden, nach unserer Auffassung einzig möglichen geometrisch isomeren Benzilmonoxime kann die Ortsbestimmung im Raume unter Berücksichtigung ihrer Beziehungen zu den Dioximen ausgeführt werden.

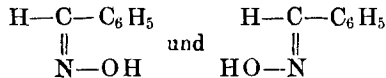
Das ursprünglich als  $\beta$ -, neuerdings als  $\gamma$ -Benzilmonoxim bezeichnete Isomere liefert das maleinoide  $\gamma$ -Dioxim; es besitzt somit die Raumformel;



und es bleibt somit für das » $\alpha$ -Benzilmonoxim«, übereinstimmend mit der Ueberführbarkeit desselben in  $\alpha$ -Dioxim, die stereochemisch isomere Configuration:



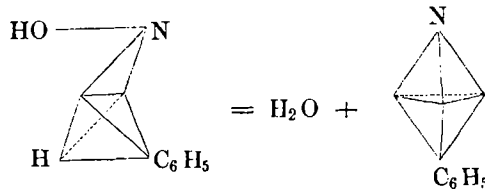
Bei den zwei isomeren Benzaldoximen liegen die Verhältnisse noch unsicherer; hier fehlen vorläufig noch bestimmte Anhaltspunkte dafür, welche von den beiden Formeln



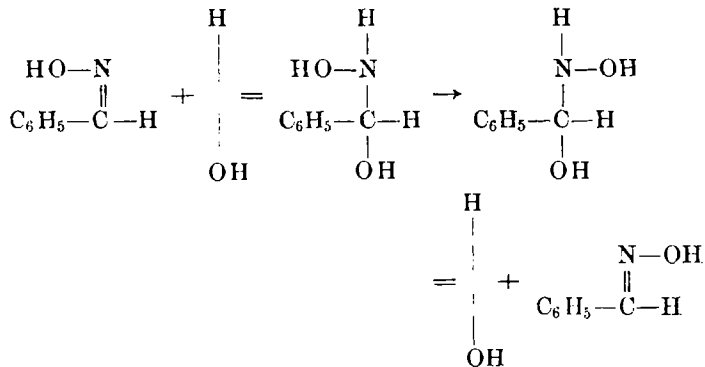
dem gewöhnlichen, flüssigen Aldoxim, und welche der festen Isoverbindung zuzuschreiben sei. Da jedoch nach Beckmann<sup>1)</sup> nur das Isobenzaldoxim direct Benzonitril liefert, so kann man wohl vorläufig diesem letzteren auch die letztere der beiden obigen Formeln zuertheilen; denn es ist nur bei correspondirender Lage des Hydroxyls

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 429.

und des betr. Wasserstoffatoms eine Abspaltung von Wasser und ein Uebergang in das Nitril zu erwarten:



Jedenfalls erinnert die Verwandlung des gewöhnlichen Benzaldoxims in das Isoxim durch Schwefelsäure oder Salzsäure ganz an die Umwandlung von geometrisch Isomeren in einander. Auch hier wird sich wohl die Säure zuerst unter Lösung der Doppelbindung (zwischen Kohlenstoff und Stickstoff) anlagern, sodann eine Drehung in dem bekannten Sinne bewirken, um hierauf wieder abgespalten zu werden. Denkt man sich z. B. das Wasser in der Rolle dieses Drehungsvermittlers, so nehmen die Umwandlungen folgenden Verlauf:



Zur Bestimmung der räumlichen Lagerung der Atome in den beiden erwähnten Beispielen von stereochemischer Isomerie bei Körpern mit Doppelbindung zwischen zwei Stickstoffatomen fehlt bisher noch jeder Anhaltspunkt.

Ueberhaupt könnte es bei flüchtiger Betrachtung auffallen, dass, während nach der hier gegebenen ausführlichen Entwicklung der Theorie eine sehr grosse Zahl stereochemisch isomerer Stickstoffverbindungen existiren müsste, dem gegenüber die Zahl der wirklich bekannten Isomeren eine verschwindend kleine ist.

Allein ganz abgesehen davon, dass derselbe Einwurf auch bei jeder anderen Erklärungsweise der betr. Isomeren gemacht werden kann, spricht diese Thatsache geradezu für die Richtigkeit unserer Vorstellungen, wenn man die geometrisch isomeren Kohlenstoffverbindungen von ähnlichem Gesichtspunkte aus betrachtet



und in diesem Sinne mit den geometrisch isomeren Stickstoffverbindungen vergleicht.

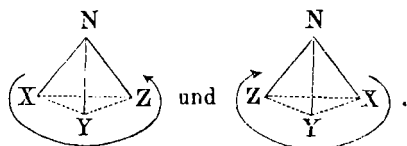
Zunächst sind auch die bisher wirklich beobachteten Fälle von geometrischer Isomerie bei Kohlenstoffverbindungen überall sehr viel geringer, als sie der Theorie zu Folge sein sollten. Die betreffenden Substanzen liessen sich zur Zeit, da van't Hoff seine Hypothese aufstellte, einzeln herzählen, und ihre Zahl ist eben erst im Begriffe, sich durch die fruchtbringenden Entwicklungen und Experimentaluntersuchungen von J. Wislicenus zu vermehren.

Sodann scheint ein sehr wichtiger Unterschied zwischen Kohlenstoffatom und Stickstoffatom hinsichtlich der ursprünglichen Richtung ihrer Valenzen zu bestehen, auf welchen oben nur kurz hingedeutet wurde, welcher aber an dieser Stelle besonders hervorzuheben ist, da er erklärt, dass stereochemische Isomerie in Bezug auf das Stickstoffatom seltener auftreten muss.

Es existiren je zwei geometrisch isomere Kohlenstoffverbindungen der Form  $CR_1R_2R_3R_4$ , oder  $CH \begin{matrix} / X \\ \backslash Y \\ \quad Z \end{matrix}$ , und die Erkenntniss dieser

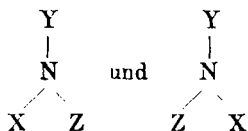
Thatsache führte van't Hoff bekanntlich zu seinem Grundgedanken, dass die vier Valenzen des Kohlenstoffatoms von vornherein nach den Ecken eines Tetraeders hin gerichtet seien. Dagegen sind bisher geometrisch isomere Stickstoffverbindungen von der analogen Form

$N \begin{matrix} / X \\ \backslash Y \\ \quad Z \end{matrix}$ , welche im Sinne unserer Anschauung in den beiden Isomeren:



denkbar wären, bisher noch nie beobachtet worden. D. i. es ist die Annahme unwahrscheinlich, dass die drei Affinitäten des Stickstoffatoms von vornherein nach den Ecken eines Tetraeders hin gerichtet seien, dessen eine Ecke vom Atome selbst eingenommen werde.

Man wird durch diese Thatsache umgekehrt zu der Vorstellung geführt, dass die Affinitäten des Stickstoffatoms an sich in einer Ebene orientirt sind; denn die alsdann sich ergebenden Formeln



stellen, die betr. 4 Atome resp. Gruppen in einer Ebene gedacht, identische Körper dar.

Immerhin betrachten wir es als eine der nächsten Aufgaben, trotz der neulich von Le Bel erwiesenen Inaktivität eines Trialkylaminsalzes mit drei verschiedenen Alkylen<sup>1)</sup> und trotz der längst erledigten Frage von der Gleichheit der drei Stickstoffvalenzen durch genaue Untersuchung festzustellen, ob nicht doch isomere, wenn auch vielleicht nur durch entgegengesetztes Drehungsvermögen verschiedene Ammoniak- oder Hydrazinderivate bestehen. Es ist in jedem Falle wichtig zu entscheiden, ob ein »asymmetrisches Stickstoffatom«, d. i. eine in Bezug auf das Stickstoffatom asymmetrische räumliche Anordnung dreier einwerthiger Radicale, existirt oder nicht.

Bis dahin wird man also die Vorstellung zu bevorzugen haben, dass die drei Stickstoffvalenzen an sich in einer Ebene liegen, und nur durch bestimmte Einflüsse, z. B. auch durch gegenseitige Anziehung oder Abstossung der an Stickstoff gebundenen Radicale, aus dieser Ebene abgelenkt werden können. Gerade die Umstände, unter welchen dies geschieht, d. i. unter welchen geometrische Isomerie auftritt, sprechen ebenfalls zu Gunsten dieser Auffassung.

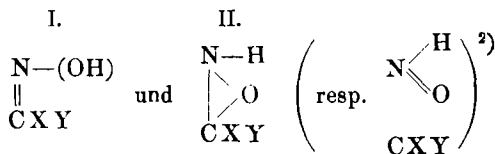
Die auffallendsten stereochemischen Isomerien bei Kohlenstoffverbindungen bestehen bekanntlich für den Fall der Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen. In dem entsprechenden Falle bei Stickstoffverbindungen, d. i. bei Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff, oder zwischen Stickstoff und Stickstoff, treten derartige Isomerien in Bezug auf das Stickstoffatom eben zu Tage, obgleich in subtilerer Form und beschränkterer Verbreitung. Allein wenn selbst trotz eifrigen Suchens viele, und gerade die einfachsten geometrisch isomeren Kohlenstoffverbindungen noch nicht bekannt sind, wenn z. B. das zweite Dichloräthylen, das zweite Stilben, noch fehlt, wenn die zweite Zimmtsäure gerade erst jetzt von Liebermann entdeckt worden ist, so fällt die viel kleinere Zahl der erst durch unsere Anschauung als »Stickstoff-Isomere« gedeuteten Verbindungen gewiss nicht auf. Ja, auch die Bedingungen für das Auftreten stereochemischer Isomere sind für Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen sehr ähnlich. Wie das bisherige Fehlen dieser Isomerie beim Dichloräthylen und dem Diphenyläthylen (Stilben), aber das Erscheinen derselben beim Dichlordiphenyläthylen (d. i. bei den Tolantetrachloriden) zeigt, scheint die gleichzeitige Anwesenheit bezw. Häufung negativer Gruppen und diejenige des Phenyls, bezw. aromatischer Radicale, die Existenz geometrischer Kohlenstoffisomerie zu begünstigen. Genau so hinsichtlich der Körper mit geometrischer Stickstoffisomerie. Dieselbe ist bisher nur bei solchen Körpern mit Kohlenstickstoffbindung beobachtet worden, in welchen sich Hydroxylgruppen am Stickstoff und Phenylgruppen am Kohlenstoff befinden; sie fehlt bei den ein-

---

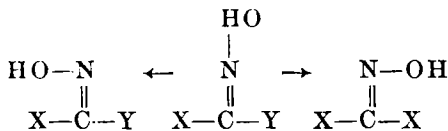
<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 2, 305.

fachsten Körpern mit Doppelbindung zwischen Stickstoff, z. B. beim Azobenzol genau wie beim Stilben, und tritt auch hier, ähnlich wie dort beim Dichlorstilben, erst bei Einführung negativer Substituenten, d. i. der Nitrogruppe (im Trinitroazotoluol) oder des Sauerstoffs (im Azoxytoluol) auf. Ebenso ist bisher nur am Diphenylglyoxim (Benzildioxim), nicht aber am Glyoxim selbst geometrische Isomerie beobachtet worden.

Vielleicht könnte man auch den Grund dafür, dass gerade die Oxime verhältnissmässig noch die grösste Neigung zur Bildung geometrischer Isomeren zeigen, in einer anderen Eigenschaft derselben suchen. Nach den neuesten Untersuchungen verhalten sich die Oxime allgemein, also auch die Benzildioxime <sup>1)</sup> bei der Alkylierung als Tautomere; sie liefern einen am Sauerstoff und einen am Stickstoff alkylierten Aether, reagiren also im Sinne der Formeln:



Es besteht also, wenn man auch die Oxime im Sinne der Formel I constituirt anzusehen hat, doch eine bestimmte Neigung zum Uebergange in die Gruppierung der Formel II, d. i. eine bestimmte Neigung des Kohlenstoffatoms, zunächst den Sauerstoff des Hydroxyls in seine Nähe zu ziehen. Ueberträgt man diese Vorstellung ferner auf den Raum, so kann diese Anziehung nur dann wirken, wenn gleichzeitig die an Hydroxyl gebundene Stickstoffvalenz aus der Ebene der beiden anderen, an Kohlenstoff gebundenen Stickstoffvalenzen heraustritt; man übersieht alsdann auch, dass dies für Oxime mit 2 verschiedenen an Kohlenstoff gebundenen Radicalen (X und Y) sowohl nach der Richtung des X wie nach derjenigen des Y hin geschehen kann:



d. i., dass die Oxime in zwei geometrisch Isomeren existiren können.

Im Vorangehenden haben wir der Natur der Sache nach alles hervorgehoben, was zu Gunsten unserer Auffassung der geometrisch isomeren Stickstoffderivate spricht; wir sind jedoch weit davon entfernt, nicht manches unzureichende unserer Vorstellungen selbst zu erkennen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 3514.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 720.

Wir betrachten diese Theorie nur als einen ersten verbesserungsbedürftigen Versuch, einen Zusammenhang da herzustellen, wo ein solcher bisher noch nicht mit Sicherheit erkannt wurde. Auch treten im Sinne der neuen Betrachtungsweise viele Fragen heran, deren Beantwortung die Theorie theils stützen, theils modificiren dürfte. Auf dieselben soll indess erst eingegangen werden, wenn die verschiedenen hierauf bezüglichen Versuche in bestimmter Richtung abgeschlossen sind. Leider hat es nur den Anschein, als ob günstige Resultate hier noch bedeutend schwieriger gewonnen werden könnten, als bei Erforschung der geometrischen Isomerie der Kohlenstoffverbindungen.

Immerhin bietet unsere Anschauung auch im gegenwärtigen unentwickelten Zustande folgende Vorzüge: Sie bedarf zur Erklärung der fraglichen Fälle von Isomerie nicht eines neuen Principes über das Wesen der Valenz, und nicht der Annahme von zweierlei verschiedener Bindungsart der Atome; sie lehnt sich an die für geometrisch isomere Kohlenstoffverbindungen entwickelten Vorstellungen an, erhält den zweiten Satz van't Hoff's vollständig aufrecht und führt eine Reihe von Isomeren, die man z. Th. für geometrisch, z. Th. für strukturverschieden ansah, z. Th. gar nicht genügend erklären konnte, auf dieselbe Ursache zurück: auf die verschiedene räumliche Anordnung der an Stickstoff gebundenen Radicale in Bezug auf dieses Atom selbst. Endlich steht auch die Zahl und das Verhalten dieser geometrisch isomeren Stickstoffverbindungen mit den hiernach aufgestellten Raumformeln nicht in Widerspruch.

Schliesslich erfüllt der Unterzeichnete nur eine Pflicht der Gerechtigkeit, indem er für den Fall, dass obigen Entwicklungen einige Bedeutung zuerkannt werden sollte, die Erklärung abgiebt: dass diese gemeinsam mit Hrn. A. Werner veröffentlichte Theorie in allem Wesentlichen das geistige Eigenthum des Hrn. Werner ist. Derselbe hatte für sich allein bereits den Grundgedanken mit seinen wichtigsten Consequenzen klar erfasst, als von der anderen Seite erst in unbestimmter Form geäussert wurde, es könne wohl auch der Stickstoff ähnlich dem Kohlenstoff Veranlassung zu geometrischer Isomerie geben.

A. Hantzsch.

Zürich, im December 1889.