

67. Robert Behrend: Zur Stereochemie stickstoffhaltiger Körper.

(Eingegangen am 10. Februar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Gelegentlich meiner gemeinsam mit den Herren Leuchs und König ausgeführten Untersuchungen der Alkylderivate des Hydroxylamins, die ich demnächst ausführlich veröffentlichen werde, habe ich das β -Benzylparanitrobenzylhydroxylamin einmal aus β -Benzylhydroxylamin und Nitrobenzylchlorid und dann aus β -Nitrobenzylhydroxylamin und Benzylchlorid dargestellt. Beide Basen schmolzen bei 125.5⁰—126.5⁰ und erwiesen sich überhaupt als völlig identisch. Dagegen schienen die salzsauren Salze wesentliche Verschiedenheiten bezüglich der Krystallform und Löslichkeit aufzuweisen. Die letztere Beobachtung hat sich allerdings als irrig, beziehungsweise nicht maassgebend erwiesen; sie hat mich jedoch auf eine Vorstellung über die Natur des Stickstoffes geführt, welche in Anlehnung an die Anschauungen von van't Hoff und Wislicenus eine Erklärung der Isomerie der Benziloxime zu geben gestattet.

Die Vorstellung ist bereits vor längerer Zeit entwickelt und ich würde sie auch jetzt noch nicht veröffentlichen, wenn sie nicht von der von Hantzsch und Werner¹⁾ aufgestellten Hypothese wesentlich abweiche, und wenn nicht der Meinungsaustrausch von jener Seite eröffnet wäre.

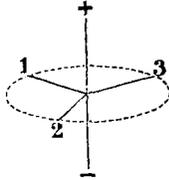
Ich schicke voraus, dass meines Erachtens bisher ausschliesslich die Oxime des Benzils durch die überaus gründlichen Untersuchungen von V. Meyer und Auwers hinlänglich bekannt sind, um zur Erörterung der vorliegenden Frage herangezogen zu werden.

Ueber von vornherein festliegende Affinitätspunkte oder Affinitätsrichtungen mache ich keine Annahme; solche mögen vorhanden sein oder nicht; jedenfalls ist die Lage der mit dem Stickstoffatom verbundenen Radikale wesentlich mitbedingt durch die Anziehung oder Abstossung, welche die letzteren aufeinander ausüben.

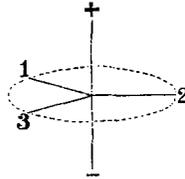
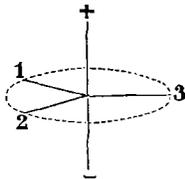
Durch die Mittelpunkte der drei Atome oder Atomgruppen (beziehungsweise von deren Wirkungsbereich), welche im Ammoniak und dessen Substituten mit dem Stickstoff verbunden sind, kann man sich stets eine Ebene gelegt denken. Ob diese durch den Mittelpunkt des Stickstoffatoms geht oder nicht, lasse ich unberücksichtigt. Das Ammoniak vermag noch gleichzeitig ein positives und ein negatives Radikal zu binden. Ich nehme nun an, dass die Lage der Punkte, in denen sich diese Radikale anlagern, zu der erwähnten Ebene von vornherein fixirt ist, dass das Ammoniak mit anderen Worten einen

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 11.

positiven und einen negativen Pol besitzt. Bildlich dargestellt, gestaltet sich die Sache folgendermaassen:



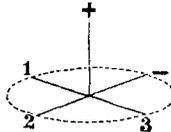
Ersetzen wir im Ammoniak zwei Wasserstoffatome durch zwei verschiedene Radikale (mit 1 und 3 bezeichnet), so sind zwei verschiedene Configurationen möglich.



Dieselben werden sich physikalisch vermuthlich wenig oder gar nicht unterscheiden, wenigstens bei der Annahme, dass eine Verschiedenheit nur dann zu Stande kommt, wenn die mit dem Stickstoff verbundenen Atome nicht zur Deckung gebracht werden können.

Dagegen werden sich die Salze dieser Ammoniakderivate zu einander verhalten, wie die beiden activen Weinsäuren. Wie bei jenen werden auf dem Wege der Synthese die beiden Substitute des Ammoniaks stets in gleicher Menge neben einander entstehen, sich aber vielleicht wie die Bestandtheile der Traubensäure durch Krystallisation ihrer Salze trennen lassen. Eine Reihe dahin zielender Versuche hat bis jetzt den erwünschten Erfolg nicht gehabt. Dieselben werden noch fortgesetzt.

Es ist freilich nicht ganz ausgeschlossen, dass, wenn einmal die Pole des Ammoniaks durch die entsprechenden Radicale gesättigt sind, sich ein neuer in beiden Fällen identischer Gleichgewichtszustand herstellt, wie nebenstehende Figur andeutet, in welcher die Ebene

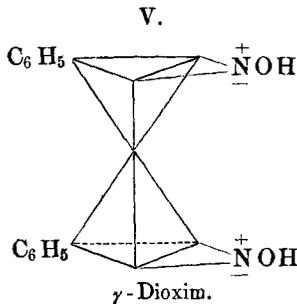
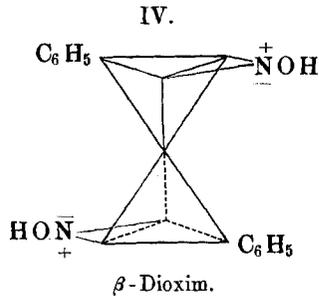
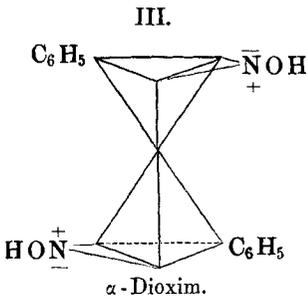
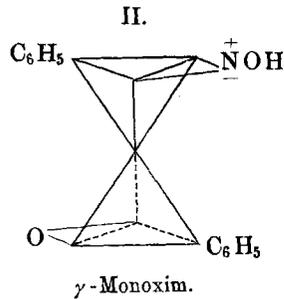
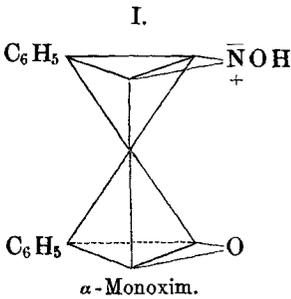


nicht dieselbe zu sein braucht, wie in den vorigen Figuren, ebenso wenig wie der Schnittpunkt der Linien den Mittelpunkt des Stickstoffatoms andeuten soll. Für eine solche Umlagerung spricht die von V. Meyer und Lecco¹⁾ bewiesene Identität der einerseits aus Di-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 180, 173.

äthylamin und Jodmethyl, andererseits aus Dimethylamin und Jod-äthyl dargestellten Dimethyldiäthylammoniumbasen.

Die Isomerie der Oxime des Benzils erklärt sich, wenn man annimmt, dass die beiden nach van 't Hoff und Wislicenus frei beweglichen Kohlenstoffatome unter dem Einfluss der richtenden Kräfte der mit ihnen verbundenen Radicale sich in verschiedene Gleichgewichtslagen einstellen. Welches die betreffenden Lagen sind, lässt sich erst dann sagen, wenn wir über die Anziehungskräfte, die zwischen diesen Radicalen wirksam sind, Bestimmtes wissen werden, uns genügt vorläufig festzustellen, dass für das Benzilmonoxim zwei, für das Dioxim drei verschiedene Lagen möglich sind. Nicht ohne Willkürlichkeit versuche ich daher die räumliche Anordnung durch Bilder zu versinnlichen, indem ich das Sauerstoffatom als stark negativ, das Phenyl als schwach positiv annehme.

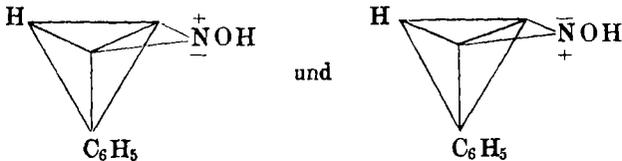


Den einzelnen Formeln ist der Name desjenigen Oxims zugefügt, dessen Eigenschaften am besten durch die betreffende Formel verständlich werden. Ich bemerke nochmals, dass man bei anderen Annahmen über den elektrochemischen Charakter der einzelnen Radicale mit derselben Berechtigung auch andere Bilder wählen kann, immer aber wird man nur zwei Formeln für das Monoxim und drei für das Dioxim erhalten, und darauf kommt es zunächst allein an. Als unhaltbar wird die ganze Auffassung in dem Augenblick nachgewiesen sein, in welchem man zeigen kann, dass alle denkbaren Combinationen den Thatsachen widersprechen, d. h. mit den Eigenschaften der Oxime nicht in Einklang zu bringen sind. Dazu werden aber wohl erst genauere Kenntnisse über den elektrochemischen Charakter der einzelnen Radicale nöthig sein; vielleicht geben diese Ausführungen eine erneute Anregung zur Prüfung desselben.

Die hier entwickelte Vorstellung kommt übrigens auf eine schon von V. Meyer und K. Auwers aufgestellte Ansicht heraus¹⁾, nur dass jene Forscher den Grund der Gruppierung der Kohlenstoffsysteme im Kohlenstoffatom suchen, während ich die Ursache in der richtenden Wirkung der mit jenen verbundenen Radicale finde.

Meine Anschauung steht in völliger Uebereinstimmung mit den durch die Veröffentlichungen von Wislicenus wohl allgemein geläufig gewordenen Ansichten über die Kräfte, mit welchen sich nicht direct mit einander verbundene Atome anziehen. Sie erklärt ferner in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen von V. Meyer und K. Auwers²⁾, weshalb nur solche Ketone verschiedene structuridentische Oxime bilden, in denen die Oximidgruppe mit einem von zwei frei beweglichen Kohlenstoffatomen verbunden ist.

Da das Phenanthrenchinon keine stereochemisch verschiedenen Oxime liefert, so dürfte es auch unwahrscheinlich sein, dass der Benzaldehyd solche giebt. Die Verschiedenheit der Atomgruppierung



dürfte zu geringfügig sein, um in leicht erkennbaren Unterschieden der physikalischen Eigenschaften ihren Ausdruck zu finden.

Der Ansicht Goldschmidt's³⁾, dass die beiden Benzaloxime nicht structurverschieden sein können, der auch Hantzsch und

¹⁾ Diese Berichte XXI, 784 und XXII, 705.

²⁾ Diese Berichte XXII, 1985.

³⁾ Diese Berichte XXII, 3112.

Werner beigetreten sind, vermag ich mich vorläufig nicht anzuschliessen. Für die Beurtheilung der Constitution von Körpern, welche so leicht Umlagerungen erfahren, und zwar nicht nur bei Gegenwart von Wasser, wie die Benziloxime, dürften die Beweise Goldschmidt's doch noch nicht bindend sein, zumal wenn noch so umwandlungsfähige Körper herangezogen werden wie das Carbanil.

Dass sich die besprochene Vorstellung auch auf die Benzhydroxamsäuren anwenden lässt ist leicht ersichtlich, doch halte ich diese Frage noch nicht für spruchreif. Ebenso könnten bei den isomeren Azo- und Azoxykörpern Janovsky's noch andere Verhältnisse in Frage kommen.

Leipzig, den 7. Februar 1890.

I. Chemisches Laboratorium der Universität.

68. A. Hilger und Heinrich Haas: Ueber die Trennung und quantitative Bestimmung von Zinn und Titan mit specieller Berücksichtigung der Silicatanalyse.

(Mittheilung aus dem pharmaceutischen Institute und Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.)

[Eingegangen am 20. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.]

Das gleichzeitige Vorkommen der Zinn- und Titansäure in Silicaten, besonders dem Glimmer, und die damit im natürlichen Zusammenhang stehende Verbreitung dieser beiden Metalloxyde in den krystallinischen Gesteinen sind feststehende Thatsachen, welche Denen, welche sich mit chemisch-mineralogischen und geologischen Fragen beschäftigen, bei der Durchführung der nöthigen chemisch-analytischen Arbeiten manche Mühe und Störung bringen können, da es sich in solchen Fällen vielfach nur um Bestimmung geringer Mengen dieser beiden Körper handelt. Es war besonders eine grössere Arbeit über die Granite des Fichtelgebirges¹⁾, von Herrn Fr. A. Böttiger durchgeführt, welche zur näheren Prüfung der bestehenden Trennungs-

¹⁾ Mittheilungen aus dem pharmaceutischen Institute und Laboratorium f. angew. Chemie von A. Hilger 1889, I. Heft, S. 1. München. M. Rieger's Verlag.