

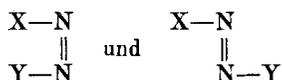
186. A. Hantzsch und Alfred Werner: Bemerkungen
über stereochemisch isomere Stickstoffverbindungen.

(Eingegangen am 23. April; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Wie wir in einer vor Kurzem erschienenen Abhandlung: »über räumliche Anordnung der Atome in stickstoffhaltigen Molekülen« entwickelt haben, führt die Ersetzbarkeit von $(\text{CH})'''$ durch N''' , besonders auch in ringförmigen Gebilden, zu dem Schlusse, dass in derartigen stickstoffhaltigen Molekülen, wie z. B. $\text{CH}\equiv\text{N}$, $\text{C}_6\text{H}_5\equiv\text{N}$ u. s. w. die drei Valenzen des Stickstoffatoms nicht in einer Ebene gelegen sein können, sondern nach drei Ecken eines Tetraeders hin gerichtet sein müssen, dessen vierte vom Stickstoffatome selbst eingenommen wird. Bei weiterer Verfolgung dieser Vorstellung ergibt sich die Möglichkeit, dass Körper mit Doppelbindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff, von der Form $\begin{matrix} \text{X} \\ \text{Y} \end{matrix} > \text{C}=\text{N}-\text{Z}$, gleich Körpern mit Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen, von der Form $\begin{matrix} \text{X} \\ \text{Y} \end{matrix} > \text{C}=(\text{CH})-\text{Z}$, in je zwei stereochemischen Isomeren auftreten könnten:



und consequenter Weise musste auch berücksichtigt werden, dass ebenso für Körper mit Doppelbindung zwischen zwei Stickstoffatomen von der Form $\text{X}-\text{N}=\text{N}-\text{Y}$ stereochemische Isomerie denkbar wäre im Sinne der Formeln:



Als Beispiele für den ersteren Fall erscheinen nach unserer Theorie die zwei isomeren Oxime des Benzaldehyds, die zwei Benzilmonoxime, die drei Benzildioxime, und vielleicht auch, wie allerdings nur angedeutet wurde, die verschiedenen »Modificationen« von Derivaten der Benz- resp. Anishydroxamsäure. Für den letzteren Fall wurden »als zur Zeit einziges Beispiel für die Existenz stereochemisch isomerer Azoverbindungen« zwei von Janovsky aufgefundene, angeblich structuridentische Trinitroazotoluole und in gewissem Sinne auch zwei angeblich verschiedene Parazoxytoluole desselben Chemikers ausgeführt.

Diese Entwicklungen möchten wir in Folgendem in einer Hinsicht allerdings berichtigen, im übrigen indessen aufrecht erhalten, ergänzen und erweitern, dabei auch wenigstens gegen die wesentlich-

sten Einwände vertheidigen, welche V. Meyer in seinem inzwischen erschienenen Vortrage über die »Ergebnisse und Ziele der stereochemischen Forschung«¹⁾ gegen dieselben erhoben hat. Auf alle streitigen Punkte einzutreten, verbietet die Rücksicht auf möglichste Kürze, und aus demselben Grunde werden wir es auch möglichst vermeiden, die Hypothese V. Meyer's und K. Auwers' einer so eingehenden Kritik zu unterziehen, wie sie die unserige in genanntem Vortrage erfahren hat. Die inzwischen erschienene inhaltreiche Habilitationsschrift von Auwers »die Entwicklung der Stereochemie«, die eigenartigen Ansichten Behrend's²⁾ und die Betrachtungen und Berechnungen Naumann's³⁾ sind zwar sehr bemerkenswerth, brauchen indess, höchstens mit Ausnahme der ersterwähnten Schrift, nicht in die Discussion hereingezogen zu werden. Dagegen wird sich später Gelegenheit darbieten, die Entwicklungen C. Bischoff's⁴⁾ zu berühren und zum Theil zu verwerthen.

Zunächst muss indess erwähnt werden, dass die oben angeführten Beispiele für die angebliche Existenz verschiedener, aber structuridentischer Azoverbindungen ein ähnliches Schicksal zu erfahren scheinen, wie die von Auwers und V. Meyer anfangs vermutheten Vorkommnisse stereochemischer Isomerie nach Art der Oxime des Benzils bei stickstofffreien Körpern. Wie sich die angeblich zweite Tetramethylbernsteinsäure⁵⁾ bei genauerer Untersuchung in den Händen dieser Forscher in Trimethylglutarsäure, die angeblich zweite Tri-

1) Diese Berichte XXIII, 567.

2) Diese Berichte XXIII, 454.

3) Diese Berichte XXIII, 477.

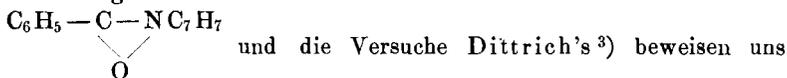
4) Diese Berichte XXIII, 620 ff.

5) Für überflüssig halten wir es, auf einen polemischen Artikel des Hrn. Willgerodt (Journ. f. pract. Chem. 41, 291) zu erwidern, nach welchem wir seine Ansichten, trotz ihrer ausdrücklichen Erwähnung, nicht gebührend berücksichtigt hätten. Wir überlassen es gern einer objectiven Kritik, sich ein Urtheil zu bilden über den Werth der sogen. Theorie des Hrn. Willgerodt, welche einzig auf der Vermuthung der Existenz von zwei verschiedenen strukturidentischen Hydrazinderivaten basirt und z. B. für HNO_3 , HNO_2 und $\text{H}_2\text{N}.\text{OH}$ je drei Schemata für je drei Isomere aufzeichnet, und begnügen uns zur Charakteristik seiner Polemik mit der Wiedergabe nur eines Satzes; Hr. Willgerodt schreibt auf S. 293: »Wenn Hr. Hantzsch . . . behauptet: indess ist dieser Gedanke . . . von keiner Seite weiter verfolgt worden, so muss ich ihm auch darin widersprechen. Wohl habe ich seit 1888 nichts wieder veröffentlicht; selbstverständlich aber habe ich meinen Gedanken immer mehr und mehr Raum gegeben.« Wir bedauern nur, dass es uns unmöglich ist, die Ansprüche des Hrn. Willgerodt auf Berücksichtigung seiner unveröffentlichten Gedanken zu befriedigen.

carballylsäure Guichonet's in gewöhnliche Bernsteinsäure verwandelte, so haben Klinger und Zuurdeeg ¹⁾ in einer sehr sorgfältig durchgeführten, unmittelbar nach dem Drucke unserer Arbeit erschienenen Untersuchung dargethan, dass die beiden angeblich verschiedenen und dabei structuridentischen Trinitroazotoluole als solche nicht existiren. Unter diesen Umständen würden wir auch die beiden angeblich isomeren Azoxytoluole Janovsky's in derselben Richtung untersucht haben, wenn nicht H. Goldschmidt, von ähnlichen Gesichtspunkten ausgehend, bereits Hrn. Stöcker im hiesigen Laboratorium mit dieser Aufgabe betraut hätte. Auch hier scheint sich übrigens diese angebliche Isomerie nach Privatmittheilung genannter Herren ganz ähnlich aufklären zu sollen. Allerdings haben wir bei genauer Durchsicht der sehr umfangreichen Literatur noch einige ältere Notizen aufgefunden, welche die Existenz verschiedener structuridentischer Azoverbindungen anzudeuten scheinen. Dieselben sind indessen von dem Einen von uns (Werner) bereits als irrtümlich erkannt worden, worüber später besonders berichtet werden wird. Bis jetzt sind also stereochemisch isomere Azoverbindungen nicht nachgewiesen. Allein so sehr wir bedauern, uns auf die Angaben Janovsky's verlassen zu haben, so möchten wir uns doch gegenüber der Bemerkung V. Meyer's, dass wir bei Ausdehnung unserer Hypothese auf die Azoverbindungen das Gebiet des Thatsächlichen verlassen hätten, damit rechtfertigen, dass die consequente Durchführung unseres Gedankens auch diese Körperklasse nothwendig berühren musste.

Wichtigere Einwürfe V. Meyer's beziehen sich auf unsere Deutung der isomeren Oxime. Zunächst bezweifelt derselbe die Structurgleichheit und damit auch die stereochemische Isomerie der zwei Benzaldoxime.

Da eine alsbald erscheinende Abhandlung H. Goldschmidt's wichtige Stützpunkte für die Richtigkeit unserer Ansicht beibringen wird, so verzichten wir darauf, noch ausführlicher als bisher ²⁾ nachzuweisen, dass bereits auf Grund der bisher bekannten Thatsachen die Structurgleichheit dieser Oxime gefolgert werden musste. Die Auffindung eines am Stickstoff benzilirten Aethers von der Formel



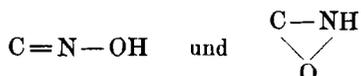
nicht die präformirte Anwesenheit der Imidgruppe im Isobenzaldoxim, sondern bestätigen unter Berücksichtigung anderer Thatsachen nur

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2013.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 15.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 598.

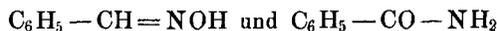
die bereits nachgewiesene Tautomerie der Oxime speciell auch für die Oxime des Benzaldehydes. Die Oxime vermögen eben allgemein im Sinne zweier Formeln mit den Gruppen



zu reagiren, so dass auch von jedem der beiden Benzaldoxime ein Aether der Form $\text{C}=\text{N}-\text{NR}$ und $\begin{array}{c} \text{C}-\text{NR} \\ \diagdown \quad / \\ \text{O} \end{array}$ abzuleiten ist. Eine di-

recte Bestätigung hierfür finden wir bereits in Beckmann's Untersuchungen, nach welchen sich ausser dem festen und daher ausschliesslich isolirten »Stickstoffäther« von obiger Formel bisweilen grosse Mengen ölicher Producte bilden, welche sich wie »Sauerstoffäther« verhalten; desgleichen in Auwers' und V. Meyer's Untersuchungen selbst, nach welchen von jedem stereochemisch isomeren Benziloxim (ausgenommen vom γ -Dioxim) je zwei structurisomere Aether bestehen. Allein, wie erwähnt, wir überlassen Goldschmidt die ausführliche Entwicklung dieser Verhältnisse, und bemerken nur in dieser Beziehung noch Folgendes: Die ältere Structurformel für das

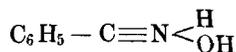
Isobenzaldoxim $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{NH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{O} \end{array}$ dürfte auch schon deshalb kaum haltbar sein, weil sie als Zwischenform von



erscheint, d. i. weil sich nach ihr das Isoxim leicht in Benzamid umwandeln sollte, während es gerade entgegengesetzt, aber überein-

stimmend mit unserer Raumformel $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{H} \\ \parallel \\ \text{N}-\text{OH} \end{array}$ unter Abspaltung

von Wasser in Benzonitril übergeht. Die neuere, von V. Meyer übrigens nur vermuthungsweise aufgestellte Structurformel

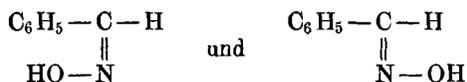


müsste bei der Entstehung des Isoxims aus gewöhnlichem Benzaldoxim $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{NOH}$ eine bisher noch nie beobachtete und daher nicht sehr wahrscheinliche Atomverschiebung annehmen; auch sind ihr die Eigenschaften des Isoxims nicht günstig; muss man doch nach dem, was wir über die Additionsproducte von Halogenwasserstoffsäuren an Nitrile wissen, wohl daran zweifeln, ob Körper der Form



und vor allem Ammonium-ähnliche Hydrate $-\text{C}\equiv\text{N}<\overset{\text{H}}{\text{OH}}$ existenzfähig seien.

Allein wie dem auch sei, jedenfalls ist es bisher nicht gelungen, eine den Eigenschaften und den Beziehungen des Isobenzaldoxims zum gewöhnlichen Oxim entsprechende Strukturformel aufzustellen; solange dies nicht geschehen ist, halten wir unsere stereochemischen Formeln der beiden Benzaldoxime



und damit auch unsere Hypothese über die Ursache dieser Isomerie aufrecht; denn die Annahme von Auwers und V. Meyer vermag wohl die Stereo-Isomerie der Oxime des Benzils, nicht aber derer des Benzaldehydes zu erklären.

Ferner wird die von Auwers gemachte Beobachtung, dass das unsymmetrische Oxim, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CNOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, nicht in zwei Formen aufgefunden wurde, zu einem Einwande gegen unsere Theorie verwendet, gegen welchen wir uns von vornherein verwahrt haben¹⁾. Wenn man überhaupt negative Resultate als positive Beweise verwerthen wollte, so könnte man sich in ähnlicher Weise gegen die Hypothese von Auwers und V. Meyer richten; man dürfte fragen, warum da den Benzildioximen ähnliche Isomerien bei anderen Benzilderivaten noch nicht beobachtet worden sind; da die hierfür gegebene Erklärung, dass gerade Phenyl und Oximid annähernd gleiche Negativität besäßen, doch noch nicht bewiesen ist; so dürfte man schon in der Existenz von nur 2 Benzilmonoximen einen Beweis für unsere, und in dem Fehlen des dritten Isomeren einen Gegenbeweis gegen die andere Theorie erblicken; so dürfte man bezüglich der Oxime im allgemeinen umgekehrt wie Auwers in dem obigen Falle fragen:

Wenn das Isobenzaldoxim dem gewöhnlichen Oxim structurisomer ist, warum lassen sich nicht bei allen unsymmetrischen und auch symmetrischen Oximen, also z. B. beim Acetophenoxim und Benzophenoxim diese zweiten Structurisomeren auffinden? Nach V. Meyer könnte dies auf der Anwesenheit eines beweglichen Wasserstoffatoms in den Aldoximen, bezw. auf dem Fehlen eines solchen in den Ketoximen beruhen. Allein dann dürfte man wieder fragen, warum diese Structurisomeren nicht bei den Aldoximen überhaupt, oder wenigstens bei denjenigen bekannt sind, deren oben besprochene structurisomere Aether bestehen? Ein Grund hierfür ist bei Annahme der Structur-

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 27 und 28.

verschiedenheit der Benzaldoxime nicht ersichtlich, bei Annahme stereochemischer Isomerie derselben dagegen zwar nicht bestimmt nachgewiesen, aber doch sehr wohl denkbar:

Wenn wir zur Erklärung der geometrischen Isomerie bei Stickstoffverbindungen die Annahme machen, dass die drei Affinitäten des Stickstoffatoms von vornherein (bei Körpern der Form NR'_3) in einer Ebene liegen, aber unter gewissen, wenn auch vorläufig nicht bestimmten Umständen eine Ablenkung aus der Ebene erfahren, so wird es uns bei Berücksichtigung der merkwürdigen Untersuchungen und scharfsinnigen Speculationen Bischoff's¹⁾ über »dynamische Isomerie« noch wahrscheinlicher als vorher, dass bestimmte, wenn auch noch unbekannte räumliche Lagerungsverhältnisse der an Stickstoff gebundenen Radicale das Erscheinen bezw. Fehlen stereochemischer Isomerie bei Stickstoffverbindungen verursachen, dass also die Affinitäten des Stickstoffatoms bei bestimmter räumlicher Gestaltung dieser Radicale und durch dieselbe aus der Ebene herausgedrängt werden²⁾. Bischoff und V. Meyer selbst haben den Einfluss des Methyls auf die Existenz und die Eigenschaften von Raumisomeren hervorgehoben; wenn z. B. von den Dimethylderivaten der Fumar- und Maleinsäure das erstere, obgleich es das beständigere sein sollte, nach Bischoff und Voit³⁾ noch gar nicht bekannt ist, und das letztere, die Pyrocinchonsäure spontan in Wasser und ihr Anhydrid zerfällt, warum könnte nicht z. B. das Methyl im Acetophenoxim und in den Glyoximen der Bildung der Raumisomeren ungünstig sein, also etwa eine Annäherung des

Hydroxyls im Sinne der Formel
$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C \cdot CH_3 \\ \parallel \\ N \cdot OH \end{array}$$
 verhindern? Ohne

gerade diese specielle Ansicht für absolut richtig zu halten, glauben wir hiermit doch dem Einwurfe begegnet zu haben, dass nach unserer Hypothese alle unsymmetrischen Oxime in zwei Isomeren existiren müssten, und dass wir einen allgemeinen Grund für das Zustandekommen der fraglichen Isomerie nicht beibringen könnten. Einen speciellen Grund, warum diese Erscheinung gerade bei den Oximen begünstigt wird, haben wir ebenfalls bereits früher angedeutet⁴⁾.

Dass die Oxime des Benzaldehyds sich in einander überführen lassen, diejenigen des Benzils nach den bisher bekannten

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 620 ff.

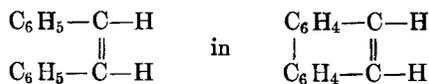
²⁾ Derartige Gedanken sind zwar nicht in unserer Publication, wohl aber von dem Einen von uns bei einem Vortrage in der Züricher chemischen Gesellschaft bereits vor Erscheinen besagter Arbeiten ausgesprochen worden.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 621.

⁴⁾ Diese Berichte XXIII, 29.

Versuchen aber nicht, darin können wir ein ernstliches Bedenken gegen die principielle Verschiedenheit beider um so weniger erblicken, als sich beide in vielen anderen wesentlicheren Punkten ganz analog, und nicht wie Structurisomere verhalten. Macht doch Auwers selbst auf das auch ihm merkwürdige gleichartige Verhalten ihrer Benzyläther gegen Salzsäure aufmerksam, indem er schreibt ¹⁾: »es ist bemerkenswerth, dass derselbe Process, welcher das α -Benzaldoxim in das (nach ihm) strukturverschiedene β -Benzaldoxim überführt, hier den Benzyläther eines Ketoxims (des α -Benzilmonoxims) in eine strukturidentische, stereochemisch isomere Verbindung verwandelt«; und die Thatsache, dass die 3 Benzildioxime genau wie die 2 Benzaloxime zu identischen Producten mit der Gruppe $\begin{matrix} \text{N} \cdot \text{O} \\ \text{N} \cdot \text{O} \end{matrix} >$ oxydirt werden, wird von ihm (Seite 121) folgendermaassen dargestellt: »Alle drei Benzildioxime werden durch Oxydation in dasselbe Product verwandelt. Allerdings liefern auch die strukturverschiedenen Benzaloxime das gleiche Oxydationsproduct«. Sollte man denn nicht gerade aus dieser Uebereinstimmung schliessen, dass eben auch die Benzaloxime Raumisomere darstellen? Um so mehr, als alle Bemühungen, eine genügende Structurformel für die Isoverbindung zu finden, gescheitert sind.

So spricht auch unseres Erachtens das Fehlen isomerer Oxime des Phenanthrens ebenso sehr und ebenso wenig gegen unsere Hypothese, als das bisherige Fehlen stereochemischer Isomerie bei stickstofffreien, aber im übrigen den Benziloximen ähnlichen Benzilderivaten ²⁾ an sich gegen die Hypothese von Auwers und V. Meyer zu verwerthen ist. Man könnte die Nichtexistenz stereochemisch-isomerer Phenanthrenchinonoxime statt auf die gehinderte Drehbarkeit der mit einander und mit NOH verbundenen Kohlenstoffatome auf räumliche Verhältnisse im Sinne der obigen Andeutungen zurückführen; verändert sich doch eben beim Uebergange von Stilben und Phenanthren, d. i. von



das Molekül weit intensiver, als es durch diese unzureichenden Structurformeln wiedergegeben wird ³⁾; ist es doch auch sonst schon bekannt, dass das Verhalten gewisser Gruppen in Ringen ganz

¹⁾ Habilitationsschrift, S. 71.

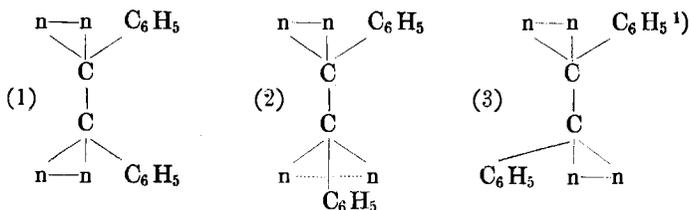
²⁾ Bei den 2 Modificationen der Benzilorthocarbonsäuren ist auch nach V. Meyer »Desmotropie bezw. Strukturverschiedenheit keineswegs ausgeschlossen«. Dieselben können daher vorläufig unberücksichtigt bleiben.

³⁾ Bamberger, Ann. Chem. Pharm. 257, 1.

anders ist, als in offenen Ketten. Derartige Unterschiede könnten eben durch die Configuration der Ringe bedingt sein.

Um nunmehr speciell zur Frage nach der Isomerie der Benzildioxime überzugehen, so müssen wir hervorheben, dass sich die gegenseitigen Beziehungen dieser Isomeren nach unserer Hypothese ganz ungezwungen, nach der ihr gegenüberstehenden nur mit einer gewissen Willkür erklären lassen.

Die ursprünglichen Ansichten V. Meyer's, bezw. die drei Raumformeln:



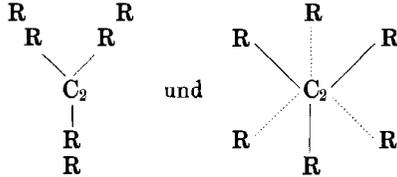
für die drei Dioxime, werden jetzt nicht mehr unbedingt aufrecht erhalten; wie uns scheint, mit Recht; V. Meyer erwähnt selbst, dass hiernach die Verbindung von der Formel (1), welche unzweifelhaft die des sich direct anhydrisirenden sogen. γ -Dioxims darstellen würde, von den Verbindungen der Formeln (2) und (3) viel verschiedener sein müsste, als diese letzteren unter einander; diese letzteren sollten unter sich nur nach Art der Rechts- und Links-Weinsäure sehr wenig, von der ersteren aber jedenfalls gleichmässig verschieden sein; denn (2) kann aus (1) durch eine Drehung des unteren Systems nach rechts, (3) aus (1) durch die entgegengesetzt gleiche Drehung nach links abgeleitet werden. Diesen Bedingungen entsprechen indess die Thatsachen nicht: α - und β -Benzildioxim sind, abgesehen von anderen Eigenschaften, vor allem hinsichtlich der Beständigkeit nicht gleichartig, sondern das β -Oxim stellt die beständigste, das α -Oxim die weniger stabile, das γ -Oxim die veränderlichste Modification dar. Es wird daher von V. Meyer auch eine zweite Möglichkeit der geometrischen Isomerie ins Auge gefasst, und zunächst die Annahme gemacht, dass bereits

ein System der Form $\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} - \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array}$ bei aufgehobener freier Dreh-

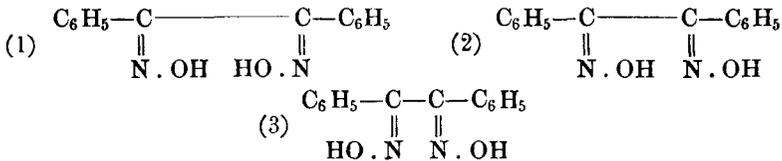
barkeit um die Verbindungsaxe der Kohlenstoffatome in zwei begünstigten Configurationen stabil werden, also zwei Raumisomere liefern könne: die drei Radicale des ersten Kohlenstoffatoms könnten sich nicht nur entsprechend der gewöhnlichen, weil einfachsten Vorstellung, über denen des zweiten Atomes, sondern auch zwischen

¹⁾ n—n für NOH gesetzt.

denselben stabil einstellen. Folgende Formeln versinnbildlichen diese zwei Zustände bei perspectivischer Betrachtung des Systems in der Richtung der Verbindungsaxe der zwei Kohlenstoffatome:

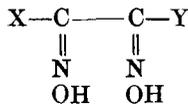


Noch ausführlichere, an sich sehr scharfsinnige, aber gegenwärtig doch mindestens sehr hypothetische Entwicklungen finden sich in Auwers' Habilitationsschrift (S. 134 ff. und besonders S. 144) und zwar in besonderer Anlehnung an die Vorstellungen Wunderlich's. Beide Forscher halten es nun für möglich und Auwers vertritt diese Ansicht ausschliesslich, dass sich α - und β -Benzildioxim in diesem Sinne unterscheiden; Beide müssen es aber offen lassen, welche Configuration die stabilere ist, d. i. dem β -Dioxim entspricht, und welche dem labileren α -Oxim zukommt. Ausserdem müssten aber, worauf V. Meyer ebenfalls selbst hinweist, nicht nur 3, sondern 4 Benzildioxime existiren¹⁾. Während also die erstere dieser Erklärungsweisen mit den Eigenschaften, die zweite mit der Zahl der beobachteten Isomeren nicht recht übereinstimmt, und daher auch keine von beiden bestimmt vorgezogen wird, sind nach unserer Hypothese erstens nur drei Dioxime möglich:



und zweitens stellen sich dieselben nach diesen Formeln in eine fortlaufende Reihe, d. i. das zweite = α -Oxim erscheint als Verbindungsglied zwischen dem 1. = γ -Oxim und dem 3. = β -Oxim, wie dies auch hinsichtlich ihrer Beständigkeit der Fall ist.

Die Richtigkeit dieser Anschauungen ist der Eine von uns (Werner) auch experimentell zu stützen im Begriff: unsymmetrische Dioxime von der Form

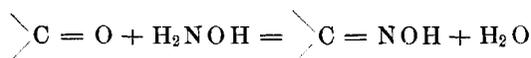


¹⁾ Diese Berichte XXIII, 594.

sollten in 4 Isomeren existiren können; nach dem früher Gesagten natürlich nur unter gewissen günstigen Umständen, d. i. vielleicht in Abhängigkeit von vorläufig unbekannter räumlicher Gestaltung des X und Y. Dass die Phenylgruppe und das Wasserstoffatom, weniger aber die Methylgruppe, im Molekül der Oxime diesen Bedingungen genügen, dürfen wir wohl nach den bisherigen Beobachtungen für erwiesen halten. Insofern setzen wir auch wie V. Meyer (S. 611) voraus: Wenn am Hydroxylamin und seinen Derivaten von der Form $\text{NR}_1\text{R}_2(\text{OH})$ stereochemische Isomerie bisher nicht nachgewiesen ist, so muss bei stereo-

isomeren Oximen, d. i. seinen Abkömmlingen von der Form $\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{CR}_1\text{R}_2 \end{array}$

etwas vorhanden sein, welches das Hydroxyl aus seiner symmetrischen Lage zu R_1 und R_2 abzulenken vermag; auch ist es nach V. Meyer a priori zwar nicht unmöglich, dass dies das Phenyl (oder allgemein gewisse Radicale von vorläufig unbekannter Configuration) bewirke; allein die hieraus gezogene Consequenz vermögen wir nicht anzuerkennen: bei dieser Annahme sei das Resultat unserer Theorie wenig günstig, da sich alsdann sofort die begünstigte Configuration, d. i. diejenige mit Zuneigung des Hydroxyls zum Phenyl, herstellen müsse, und für die Existenz von Isomeren um so weniger Grund sei. Diesen Ausführungen würden wir beipflichten müssen, wenn ein directer Austausch von Sauerstoff gegen Oxim bei dem Prozesse



stattfände. Allein ein solcher ist nicht nachgewiesen, und vor allem nicht einmal wahrscheinlich. Man wird wohl vielmehr die Einwirkung des Hydroxylamins auf Aldehyde und Ketone von vornherein der des Ammoniaks an die Seite stellen dürfen: es wird sich gewiss

in der ersten Phase ein Additionsproduct mit der Gruppe $\begin{array}{l} \diagup \\ \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{NH OH} \end{array} \end{array}$

und erst aus diesem unter Austritt von Wasser das Oxim bilden. Dann könnte man sich aber auch denken, dass das in dieser ersten Phase gebildete Hydroxyl die Stelle im Raume erfülle, welche das ursprüngliche Hydroxyl des Hydroxylamins einzunehmen suche; dass dieses letztere daher an einen anderen Ort gedrängt werde und an diesem auch nach Entfernung des ursprünglichen Hindernisses, d. i. nach Abspaltung von Wasser, verharre, bis es durch directen Anstoss von aussen in die nunmehr freie begünstigte Stellung überzugehen veranlasst werde. Mit derartigen Vorstellungen wollen wir natürlich nur andeuten, auf welche Weise dennoch die labilen Formen direct entstehen und erst indirect in die stabilen Isomeren übergehen könnten.

Das, was V. Meyer über das Fehlen der Isomerie bei Körpern der Form $NR_1R_2R_3$ sagte, deckt sich im wesentlichen mit unseren bereits ausgesprochenen Ansichten; nur ist unseres Erachtens trotz eines scheinbar unabsehbaren Beobachtungsmaterials die definitive Entscheidung der von uns aufgeworfenen Frage, ob nicht doch den Körpern mit asymmetrischem Kohlenstoffatom ähnliche Ammoniakderivate mit »asymmetrischem Stickstoffatom« existiren könnten, nur auf Grund erneuter Versuche in ganz bestimmter Richtung möglich. Mit einer derartigen Untersuchung ist Hr. F. Kraft beschäftigt.

Nach unseren Entwicklungen beschränkt sich also die Stereochemie des Stickstoffs schon jetzt nicht nur auf die wenigen Andeutungen V. Meyer's, sondern ist auch für die Erklärung der berührten Oxime aufrecht zu erhalten. Um es kurz zu wiederholen, zweifeln wir nicht an der Structurgleichheit der zwei Benzaldoxime. Diese Thatsache nöthigt uns dazu, die Ursache dieser Erscheinung in der räumlichen Asymmetrie des Moleküles $C_6H_5-CH=NOH$ zu suchen ¹⁾ und damit auch die übrigen complicirten Oxime als stereochemisch isomere Stickstoffverbindungen zu deuten, womit auch Zahl, Eigenschaften und gegenseitige Beziehungen derselben besser übereinstimmen, als bei Annahme beschränkter Rotation der centralen Kohlenstoffatome der Benzilderivate. Das von Bischoff aufgestellte wichtige Princip der dynamischen Isomerie würde sich zwar auf die Oxime des Benzils vielleicht bei weiterer Entwicklung anwenden lassen und deren Isomerie ebenfalls auf räumliche Hindernisse der freien Drehbarkeit einfach gebundener Kohlenstoffatome zurückführen können; allein bei Berücksichtigung der stereochemisch isomeren Benzaldoxime wäre diese Erklärungsweise jedenfalls nur modificirt möglich, d. i. unter Berücksichtigung der Stereochemie des Stickstoffes.

Aber gerade und nur deshalb, weil wir in dieser Abhandlung unsere Hypothese gegen V. Meyer haben vertheidigen müssen, sei es gestattet, am Schlusse derselben etwas an sich Selbstverständliches doch besonders hervorzuheben: dass die Untersuchungen von Auwers und V. Meyer und ihre fundamentale Bedeutung auch Seitens derer in ihrem vollen Umfange anerkannt und gewürdigt werden, welche sich als Gegner ihrer theoretischen Anschauungen bekennen müssen.

Zürich, im April 1890.

¹⁾ Wir holen an dieser Stelle gern nach, dass bereits Beckmann kurz nach Entdeckung des Isobenzaldoxims die Möglichkeit einer stereochemischen Isomerie berührt (diese Berichte XXII, 432), freilich nur, um dieselbe alsbald entschieden zu verwerfen.
