

Ich überzeugte mich durch einige Controlversuche, dass es nicht nöthig war, Correcturen anzubringen, so lange es sich nicht um weitgehende Genauigkeit der Bestimmungen handelte — vermuthlich wegen der geringeren Absorptionsfähigkeit der erwärmten, gegenüber der in anderen Azotometern zur Verwendung gelangenden abgekühlten Bromlauge.

380. Karl Auwers und Victor Meyer:
Ueber die isomeren Oxime unsymmetrischer Ketone
und die Configuration des Hydroxylamins.

(Eingegangen am 17. Juli.)

Vor Kurzem ¹⁾ theilten wir mit, dass das Oxim des Monobrom- und Monochlorbenzophenons in zwei isomeren Modificationen bestehe, welche auch in ihren Derivaten ganz verschieden sind und sich in jeder Beziehung den isomeren Benzilmonoximen analog verhalten. Von diesem Ergebniss, welches durch unsere Hypothese über die Ursache dieser Isomerien nicht —, wohl aber durch die Theorie von Hantzsch und Werner erklärt wird, gaben wir vor dem Erscheinen unserer bezüglichen Publication Hrn. Prof. Hantzsch Kenntniss, welcher so freundlich war, uns eingehende Mittheilungen über Versuche von ihm und von Hrn. Werner zu machen, die durchaus ähnliche Resultate ergeben haben. An einer ganzen Reihe von Oximen unsymmetrischer Ketone haben die beiden Forscher ebenfalls stereochemische Isomerien beobachtet und eingehend untersucht.

Da die HH. Hantzsch und Werner in ihren Untersuchungen augenscheinlich schon weit fortgeschritten sind, da zudem unsere neuen Versuche ursprünglich unternommen waren, um die von uns bekämpfte Theorie von Hantzsch und Werner zu prüfen, also indirect auf die Anregung dieser Forscher zurückzuführen sind — so versteht es sich von selbst, dass wir das weitere Studium der neuen Erscheinungen durchaus den HHrn. Hantzsch und Werner überlassen. Ihren

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2063. — In dieser Notiz ist der Sinn eines Satzes durch eine Verschiebung beim Druck unverständlich geworden, ein Versehen, welches wir bei dieser Gelegenheit corrigiren wollen. Seite 2063, Z. 11—14 v. o. muss heissen: »Wir fanden . . . noch ein isomeres Oxim, welches bei 96°—97° schmilzt, und welches bei längerem Erwärmen im kochenden Wasserbade flüssig wird, dann wieder erstarrt und . . .«. — Z. 12 v. u. lies »155°« statt »115°«.

freundlichen Vorschlag, sich mit uns in das Gebiet zu theilen, möchten wir nur in so weit annehmen, als wir das Studium der halogenirten Benzophenonoxime im hiesigen Laboratorium zu Ende führen wollen. Ueber diese Oxime, sowie über die in Frage stehenden Isomerien überhaupt möchten wir zunächst Einiges mittheilen.

Die gebromten und gechlorten Benzophenone sind von uns selbstredend nur wegen des unsymmetrischen Baues ihrer Moleküle als Versuchsobjecte gewählt worden. Es erschien aber von vornherein nicht ausgeschlossen, dass die beobachteten Isomerien nicht allein durch die Unsymmetrie, sondern durch das Eintreten von Halogen bedingt seien. Die Versuche von Hantzsch und Werner beweisen nun das Vorkommen der gleichen Erscheinung bei halogenfreien Ketonen. Auch wir sind, und zwar auf anderem Wege, zu dem gleichen Schluss gekommen, dass nur die Unsymmetrie des Moleküls die Voraussetzung dieser Isomerieerscheinung ist. Hr. Dr. Dittrich untersuchte nämlich auf unsere Veranlassung ein durch directe Bromirung erhaltenes Dibrombenzophenon, welches wahrscheinlich die symmetrische Di-Meta-Verbindung ist¹⁾. Dieses Keton, welches bei 141°—142° schmilzt, lieferte nur ein Oxim, das sogleich rein und von constantem Schmelzpunkt 181°—182° erhalten wurde und keine Andeutung der Existenz eines Isomeren erkennen liess. — Nach all' dem geben wir den HHrn. Hantzsch und Werner gern zu, dass unsere frühere Hypothese über die Ursache der räumlichen Isomerie bei den Oximen aufzugeben ist. Wie der jener Hypothese zu Grunde liegende Gedanke bei der räumlichen Betrachtung stickstofffreier Verbindungen verwertbar ist, haben wir jüngst (diese Berichte XXIII, 2079) in der Mittheilung »Zur Stereochemie der Methanderivate« dargelegt. Auf welche Ursachen wir, nach den neuen Erfahrungen, die räumlichen Isomerien der Oxime zurückführen, ist weiter unten erörtert.

Hrn. Hantzsch ist es gelungen, auch das Oxim des *p*-Tolylphenylketons in zwei isomere Oxime zu zerlegen, während der Eine von uns (K. A.) bei diesem Keton seinerzeit vergeblich nach einem zweiten Oxim gesucht hatte²⁾. Auch uns hat, wie in der bezüglichen Publication hervorgehoben, der auffallend unregelmässige Schmelzpunkt des rohen Oxims zu dem Verdacht geführt, es möchten hier zwei Isomere vorliegen. Es liess sich aber trotz sehr häufigen Umkristallisirens doch schliesslich nur ein Oxim von constant bleibendem Schmelzpunkt gewinnen, während bei den niedriger schmelzenden Fractionen

¹⁾ Bei der Bromirung entstehen mehrere Producte, von denen jedoch das genannte Keton, das in Alkohol schwer löslich ist, leicht völlig rein erhalten werden kann.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 399.

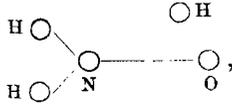
eine Constanz des Schmelzpunktes nicht zu erreichen war. Zudem zeigten diese niedrig schmelzenden Antheile unter dem Mikroskop genau das gleiche Aussehen wie das reine Oxim (was auch Hr. Hantzsch beobachtet hat), und sie gaben mit Essigsäureanhydrid sogleich einen, nach einmaligem Umkrystallisiren reinen Essigester, der mit dem Ester des hochschmelzenden Oxims identisch war. Da uns bisher ein Fall, dass bei der Acetylierung von Oximen Umlagerung einträte, niemals, selbst nicht bei dem so sehr labilen γ -Benzildioxim, vorgekommen ist, so schlossen wir aus der Einheitlichkeit des Essigesters auf diejenige des Oxims — ein irriger Schluss, welcher jetzt dadurch berichtigt ist, dass Hr. Hantzsch in dem fractionirten Fällen der essigsauren Lösung mit Wasser ein Mittel entdeckte, die Oxime selbst zu trennen, während auch er das von uns benutzte Mittel der Krystallisation aus Lösungsmitteln hierfür unzulänglich fand.

Sehr auffallend sind einige Verschiedenheiten im Verhalten unserer gechlorten Oxime und der Oxime des Tolyphenylketons. Von den gechlorten Körpern geht der niedrig schmelzende schon beim Erwärmen im Wasserbade mit Leichtigkeit in den hochschmelzenden über, aber bei der Acetylierung liefert jedes der Oxime einen besonderen, charakteristisch schmelzenden Essigester, und zwar sofort in reinem Zustande — Erscheinungen, welche nach der freundlichen Mittheilung des Hrn. Hantzsch bei den Oximen des Tolyphenylketons wesentlich andere sind.

Dass trotzdem die Isomerie unserer halogenirten Oxime auf dieselbe Ursache zurückzuführen ist wie diejenige der Isomeren von Hantzsch, ist nach dem gesammten Verhalten dieser Körper nicht zu bezweifeln.

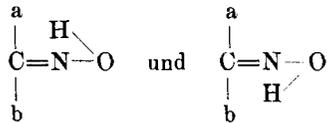
Welches ist nun die Ursache der Isomerieerscheinungen bei den Oximen der Ketone? So lange wir solche nur bei Derivaten des Benzils, nicht aber bei denen einfacher Ketone angetroffen hatten, waren wir berechtigt, den Grund der Erscheinung in dem Vorkommen der Gruppe C—C zu suchen. Nach den neuen Beobachtungen fällt diese Annahme fort und muss nach einer anderen Erklärung der Thatsachen gesucht werden. Ausser unserer früheren Hypothese sind solche von verschiedenen Seiten aufgestellt worden. Diejenigen, welche die Erscheinungen auf Structurverschiedenheit zurückführen wollten, sind durch unsere früheren Untersuchungen erledigt, deren Hauptzweck ja darin bestand, die von uns angenommene Structuridentität nachzuweisen und gegen die verschiedenen dagegen erhobenen Angriffe zu vertheidigen. Es bleiben die Hypothesen von Hantzsch und Werner und von Behrend, welche beide gleiche Structur der isomeren Oxime zu Grunde legen. Allein diese

einnehmen, die nur durch ein räumliches Modell richtig wiedergegeben werden kann, in genügend verständlicher Weise aber wohl auch in der folgenden Formel Ausdruck findet:



bei welcher angenommen ist, dass das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe nicht in der Ebene des Papiers liegt. Hierdurch wird das Hydroxylaminmolekül — im Gegensatz zum Ammoniak, dessen Molekül auch Hantzsch und Werner als plan betrachten — zu einem räumlichen Gebilde, welches ähnlich dem Kohlenstoff stereochemische Isomerien veranlassen kann. Auch die beiden anderen Wasserstoffatome des Hydroxylamins werden wahrscheinlich, obwohl nicht aus der Ebene abgelenkt, so doch in eine dem Sauerstoffatom nähere Lage gebracht werden.

Durch diese Annahme erklären sich die bis jetzt beobachteten Erscheinungen in befriedigender Weise. Es leuchtet ein, dass alle unsymmetrischen Oxime in zwei Formen von dem Typus:



auftreten können, ebenso dass es 3 Benzildioxime giebt, und man versteht zudem, warum grade das Hydroxylamin die neuen Erscheinungen zu veranlassen befähigt ist. Der Unterschied unserer Auffassung von derjenigen von Hantzsch und Werner lässt sich am einfachsten durch folgende Formeln ausdrücken:



Wenn derselbe auch bei dieser Darstellungsweise geringfügig erscheint, so halten wir ihn doch für wesentlich, denn er lässt es verstehen, wieso Isomerien, welche denen der Oxime ähnlich sind, bisher bei anderen Stickstoffverbindungen nicht beobachtet sind, und man ist nicht zu der Annahme genöthigt, dass die Valenzen des Stickstoffs bei gewissen Reactionen ohne zwingenden Grund aus der ebenen Lage:



in diejenige gebracht werden, welche das Schema

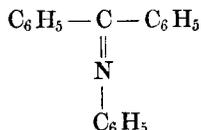


verdeutlicht. Dass die letztere in geschlossenen Ringen, in denen der Stickstoff eine CH-Gruppe vertritt, anzunehmen ist, wie es Hantzsch und Werner zuerst entwickelt haben, hat der Eine¹⁾ von uns ebenfalls als sehr wahrscheinlich bezeichnet. — Die salpetrige Säure, O=N—OH, welche ja ein substituirtes Hydroxylamin und zur Erzeugung von Oximen befähigt ist, kann in ähnlicher Weise betrachtet werden.

Gegen diese Hypothese kann ein Einwand erhoben werden, welchen wir um so weniger unterschätzen, als der Eine von uns demselben schon früher Ausdruck verliehen hat²⁾: es wäre nämlich möglich, dass ein so constituirtes Hydroxylamin optisch active Derivate lieferte, was bis jetzt nicht beobachtet ist. Dieser Einwand gilt indessen in gleichem Maasse für die Hypothese von Hantzsch und Werner, und er fordert zu einer Untersuchung der Hydroxylaminderivate in Rücksicht auf die Fähigkeit der Spaltung in optisch active Modificationen auf.

Selbstverständlich soll durch diese Hypothese in keiner Weise die Möglichkeit der späteren Entdeckung ähnlicher Isomeren bei anderen Klassen von Stickstoffverbindungen bestritten werden. Sollten dieselben aufgefunden werden, dann würden sie den thatsächlichen Anhalt bieten für Speculationen über die räumliche Natur des Stickstoffatoms, wie sie Hantzsch und Werner, sowie Behrend schon jetzt für nöthig halten. Vor der Hand aber scheinen uns die Thatsachen hierzu keinen zwingenden Anlass zu geben; denn die von Gattermann³⁾ und anderen Chemikern in der letzten Zeit bei Stickstoffverbindungen beobachteten auffallenden Erscheinungen bieten zur Zeit noch keinen Anhaltspunkt für eine stereochemische Erklärung.

In jedem Falle ist es von Interesse zu prüfen, ob andere Stickstoffverbindungen, welche den Oximen ähnlich constituirte sind, der räumlichen Isomerie fähig sind oder nicht. Das von Pauly⁴⁾ dargestellte Anil



— eine leicht zugängliche, wohl charakterisirte Verbindung — er-

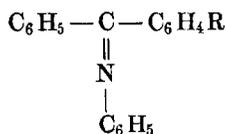
¹⁾ Diese Berichte XXIII, 612.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 611.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 1733.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 187, 199.

innert in seiner Structur an das Benzophenonoxim; unsymmetrische Analoga desselben von der Formel



lassen sich leicht darstellen und sind theilweise gut krystallisirt.

Falls bei diesen Körpern Isomerien nicht angetroffen werden sollten, wäre ein solcher negativer Fund natürlich kein bestimmendes Argument. Allein im Zusammenhang mit der Thatsache, dass bei den zahlreichen, wohl untersuchten Azo-, Azoxy-, Imido- u. s. w. Verbindungen stereochemische Isomerien, wie sie die Oxime zeigen, bisher nicht beobachtet worden sind, gewinnt die Untersuchung an Interesse, und die Ausdehnung derselben auf analoge Verbindungen erscheint erwünscht. Durch das Studium derartiger Fragen dürfte sich am besten entscheiden lassen, ob unsere Ansicht richtig ist, nach welcher nicht der Stickstoff als solcher, sondern die eigenthümliche Natur des Hydroxylamins die Ursache derjenigen Erscheinungen ist, welche bisher eben nur bei Hydroxylaminderivaten beobachtet worden sind.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

381. Albert Krause: Notiz über den Diamant.

(Eingegangen am 17. Juli.)

Die folgenden Versuche wurden unternommen, um den noch nicht in aller Strenge erbrachten Nachweis zu führen, dass der Diamant mit Kohlenstoff identisch ist. Bisher war nur erwiesen, dass der Diamant dasselbe Atomgewicht hat, wie Kohlenstoff, und dass er bei der Verbrennung ein Gas liefert, welches mit Kohlensäure die Eigenschaft theilt, Baryt- und Kalkwasser zu fällen. Hierdurch war aber nicht ausgeschlossen, dass Diamant und Kohle sich etwa ähnlich wie Nickel und Cobalt zu einander verhalten. Nur eine genaue Untersuchung der aus beiden erhaltenen Kohlensäure auf ihre Eigenschaften konnte eine definitive Entscheidung bringen.

Es handelte sich also darum, die aus Diamant erhaltene Kohlensäure in ein Derivat überzuführen, welches durch Untersuchung seines