

da bekanntlich Nitrosoderivate mit Leichtigkeit nur dort entstehen, wo die Parastellung zu der Hydroxylgruppe frei ist.

Die Versuche mit den Reductionsproducten des Resorcin- und Naphtoljodids sind im Gange.

Aachen, am 12. August 1890.

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

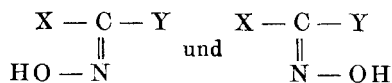
(Eingegangen am 15. August.)

Die Isomerieverhältnisse der Oxime sind im Sinne unserer Theorie, theils von H. Goldschmidt, theils von uns selbst, bereits früher wiederholt entwickelt und vollständig befriedigend erklärt worden; eine kurze Wiedergabe derselben sei uns indessen deshalb gestattet, damit wir auf einige Punkte im Verlaufe dieser Abhandlung bequemer Bezug nehmen können.

1) Die Oxime reagiren als Tautomere; d. i. der für dieselben typische Atomcomplex $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{CNOH} \\ \diagdown \end{array}$ verhält sich ganz ähnlich, wie die ihm isomeren Verbindungen der Cyansäure oder Cyanursäure; zu einem jeden, auch symmetrischen Oxim gehören also zwei structurverschiedene Alkylderivate, die im Sinne ihrer Structurformeln $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{N}-\text{O} \cdot \text{R} \\ \diagdown \end{array}$

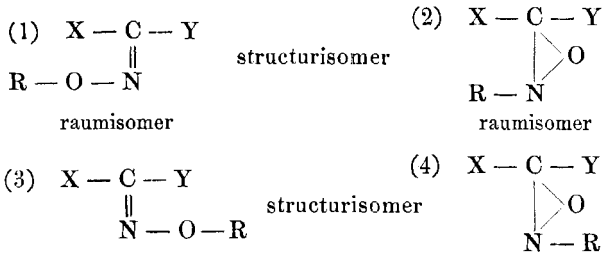
und $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}-\text{N}-\text{R} \\ \diagdown \end{array}$ als »Sauerstoffäther« und als »Stickstoffäther« unterschieden werden.

2) Gewisse asymmetrische Oxime existiren in gesonderten, stereochemisch verschiedenen Isomeren; die zwei Formen der asymmetrischen Monoxime werden nach unserer Theorie dargestellt durch die Symbole:



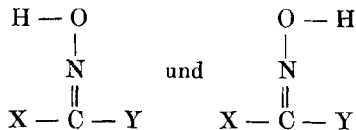
3) Da von jedem dieser Raumisomeren unter 2) natürlich wieder zwei structurisomere Alkylderivate nach 1) abgeleitet werden können,

so sind von einem asymmetrischen Monoxim $\begin{matrix} X \\ Y \end{matrix} > \text{CNOH}$ im ganzen vier isomere Derivate von der Form $\begin{matrix} X \\ Y \end{matrix} > \text{CNOR}$ denkbar:



Dieser ideale Fall ist allerdings bisher noch nicht an einem einzigen Oxim beobachtet worden; so sind in der Regel höchstens drei derartig isomere Alkylderivate, die zwei Sauerstoffäther und nur ein Stickstoffäther, bekannt; dagegen existiren zwei stereochemisch isomere Stickstoffäther beim Furfuraldoxim und so ergänzen sich die Thatsachen derartig, dass sie die obige Ausführung indirect beweisen. Und wenn Auwers und V. Meyer das unbestrittene und weit grösste Verdienst haben, zuerst die Existenz einer neuen, durch die bisherigen Annahmen unerklärbaren Art der Isomerie einwurfsfrei bewiesen zu haben, so möchten wir nur für unsere Hypothese in Anspruch nehmen, dass durch dieselbe die Existenz structuridentischer Isomeren von der Form $\begin{matrix} X \\ Y \end{matrix} > \text{CNOR}$ aufgefunden und bewiesen worden ist. Und gleichviel, welche speciellen Annahmen zur Erklärung derselben gemacht werden, dieselben müssen sämtlich auf die von uns zuerst gegebene Auffassung zurückkommen, dass derartige Moleküle asymmetrisch sein müssen und dass diese Asymmetrie die Ursache der betreffenden Isomerie ist. In sofern befinden wir uns auch zu unserer Freude nunmehr in Uebereinstimmung mit Auwers und V. Meyer, welche ihre ursprüngliche Hypothese von der beschränkten Drehbarkeit der C—C Gruppe zur Erklärung dieser Isomeriefälle zu Gunsten der obigen Auffassung aufgegeben haben. Vorläufig allerdings noch mit einem Unterschiede und über diesen sei uns eine möglichst kurze Meinungsäusserung gestattet.

Nach uns besteht bei den fraglichen Oximen Asymmetrie in Bezug auf den Stickstoff im Sinne obiger Raumformeln; nach Auwers und V. Meyer dagegen Asymmetrie im Sinne der Formeln

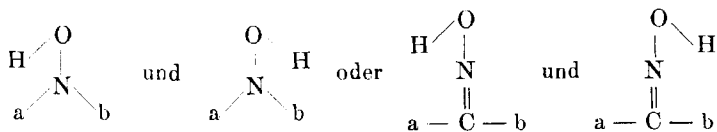


d. i. es sei nicht der Stickstoff als solcher, sondern die eigenartige Natur des Hydroxylamins Ursache dieser Isomerien, weil dieselben eben nur bei Hydroxylaminderivaten beobachtet worden sind.

Nun ist diese von V. Meyer mit Recht hervorgehobene Tatsache sogar durch unsere eigenen Versuche (s. die folgenden Mittheilungen) bisher nur in weiterem Umfange bestätigt worden. Auch uns ist dieselbe bereits bei Aufstellung unserer Hypothese nicht entgangen und unsere bereits damals angestellten Betrachtungen¹⁾ scheinen uns auch jetzt noch ungezwungener als obige Hydroxylaminformeln zu erklären, warum gerade bei den Oximen das Auftreten stereochemischer Isomerie begünstigt wird.

Zu ihrer räumlichen Formel des Hydroxylamins $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H} > \text{N} - \text{O} \end{array}$ bzw. von Hydroxylaminderivaten bemerken Auwers und V. Meyer selbst: »es wäre möglich, dass ein so constituirtes Hydroxylamin optisch active Derivate liefert, was bis jetzt nicht beobachtet ist.« Dieser Einwand gelte indess in gleichem Maasse für die Hypothese von Hantzsch und Werner. Allein es will uns scheinen, dass diese Thatsache, die sich nach einer freundlichen Privatmittheilung von Behrend und auch entsprechend den sogleich mitzutheilenden Versuchen von F. Kraft zu bestätigen scheint, gegenüber unserer Hypothese doch nur eine secundäre Bedeutung besitzt — es tritt danach eben hier wie in vielen anderen Fällen keine Asymmetrie in Bezug auf den Stickstoff ein — dass sie aber eine Anschauung, welche auf der obigen Hydroxylaminformel basirt, vielmehr erschüttern muss.

Zweitens dürften doch wohl nach unseren bisherigen Kenntnissen und Vorstellungen durch Formeln wie:

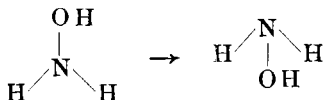


höchstens mehr oder minder begünstigte Phasen einer intermolecularen Atombewegung, nicht aber gesonderte Isomere dargestellt werden. Warum sollte nicht das aus der Ebene herausgedrängte Wasserstoffatom des

Hydroxyls um die Verbindungsaxe $\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{N} \end{array}$ rotiren können, sich also nicht sofort in die nach den specifischen Affinitätsverhältnissen begünstigtere Lage begeben können?

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 29.

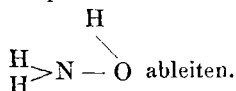
Drittens begründen Auwers und V. Meyer ihre räumlich gedachte Hydroxylaminformel $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H} > \text{N} - \text{O} \end{array}$ dadurch, dass das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe durch die Anziehung nicht nur des Sauerstoffs, sondern auch des Stickstoffs veranlasst werde, eine Lage zwischen diesen beiden Atomen anzunehmen. Diese Ausführungen erscheinen auch uns durchaus plausibel; wie denn auch unsere Entwicklungen nicht gegen diese Vorstellung, sondern nur dagegen gerichtet sind, dass eine derartige Atomgruppierung Veranlassung zu räumlicher Isomerie geben soll. Aber gerade im Sinne derartiger Anschauungen würde doch dasselbe, was für den Hydroxylwasserstoff gilt, auch für den Hydroxylsauerstoff und in noch höherem Grade gelten. Derselbe würde auch von den beiden Amidowasserstoffatomen angezogen werden und dadurch aus der Ebene ebenfalls heraustreten; das bedeutet aber mit anderen Worten, dass das Hydroxylaminmolekül tetraëdrische Gestalt annehmen:



und somit nur einen Specialfall unserer Hypothese darstellen müsste.

Endlich ist die Existenz verschiedener Stickstoffäther von derselben Constitution, welche im Sinne der Formeln 2 und 4 auf S. 2765 nach unserer Hypothese einfach erklärt werden, mit derjenigen von Auwers und V. Meyer nicht in Einklang zu bringen; denn zwei

Verbindungen von derselben Formel $\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{X} > \text{C} - \text{NR} \\ | \\ \text{Y} \end{array}$ lassen sich überhaupt nicht als Raumisomere Hydroxylaminderivate von einem Körper



Nach alledem müssen wir die Modification, mit welcher Auwers und V. Meyer unsere Ansicht gleichzeitig annehmen und umgestalten, für weniger geeignet erachten als unsere ursprüngliche Form der Hypothese; es mag ja möglich sein, dass der Stickstoff wirklich nur in Oximen, also im Verein mit Sauerstoff, stereochemische Isomerien bildet — es mag, wie wir stets angedeutet haben, die Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff in diesem Falle vielleicht noch wesentlicher sein — alle künftige Weiterentwicklung dieses Gebietes wird doch auf die Stereochemie des Stickstoffs gegründet sein.

Nach Behrend werden die fraglichen Isomerien durch die Annahme erklärt, dass das Ammoniakmolekül einen positiven und einen

negativen Pol, das dreiwertige Stickstoffatom also zwei von vornherein fixirte Anheftstellen für die vierte und fünfte Valenz besitze. Allein diese Annahme muss bereits von Behrend selbst modifizirt werden, weil eine der einfachsten Konsequenzen derselben mit der Beobachtung nicht übereinstimmt. Die Ammoniumverbindungen aus Dimethylamin und Jodäthyl sollten nach derselben eigentlich verschieden sein von denjenigen aus Diäthylamin und Jodmethyl, und können nach Behrend nur durch die Annahme einer Umlagerung und Herstellung eines neuen Gleichgewichtszustandes identisch gemacht werden. Behrend meint ferner¹⁾, »da das Phenanthrenchinon keine stereochemisch verschiedenen Oxime liefert, so dürfte es auch unwahrscheinlich sein, dass der Benzaldehyd solche giebt. Die Verschiedenheit der Atomgruppierung (welche an der citirten Stelle durch zwei Symbole verdeutlicht wird) dürfte zu geringfügig sein, um in leicht erkennbaren Unterschieden der physikalischen Eigenschaften ihren Ausdruck zu finden« — während die beiden Benzaldoxime inzwischen mit Sicherheit als Raumisomere erkannt worden sind, und sich in ihren physikalischen Eigenschaften sehr stark unterscheiden. Ebenso soll diese Anschauung erklären, »weshalb nur solche Ketone verschiedene strukturidentische Oxime bilden, in welchen die Oximidgruppe mit einem von zwei frei beweglichen Kohlenstoffatomen verbunden ist« — während sich auch diese Voraussetzung inzwischen als unzutreffend herausgestellt hat. Dagegen kann umgekehrt nach Behrend's Hypothese die Neigung der Isoaldoxime, unter Bildung von Nitril zu zerfallen²⁾, nicht erklärt werden.

Dieselbe stimmt also, obgleich sie complicirter ist, mit den That-sachen viel weniger gut überein als, die unsrige.

Wenn wir auf Bischoff's »Beiträge zur Stereochemie des Stickstoffs«³⁾ nicht eintreten, so geschieht dies nur, weil denselben, gleich denjenigen Willgerodt's nach den Worten V. Meyer's, »vor der Hand nur ein geometrisches Interesse zukommt«⁴⁾.

Dagegen möchten wir nochmals hervorheben, dass sich unsere Auffassung vollständig an die Principien von van't Hoff und Wislicenus anlehnt, dass sie von der bekannten Ersetzbarkeit von (CH^m) durch N^m ausgeht; dass in diesen Fällen, worin auch Auwers und V. Meyer beistimmen, die drei Stickstoffvalenzen nicht in einer Ebene gelegen sein können; dass bei Verfolgung dieses Gedankens Körper von der Form $\begin{matrix} X \\ Y \end{matrix} > C = NZ$, also auch die asymmetrischen Oxime, mit Doppelbindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff vergleichbar sind den

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 457.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 2165.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 1967.

⁴⁾ Diese Berichte XXIII, 613.

Körpern mit Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen; dass hiernach die ersteren gleich den letzteren in zwei Raumisomeren existiren können und dass diese in gewisser, natürlich nur formeller Beziehung stehen zu den fumaroïden und maleïnoïden Formen der letzteren — eine Anschauung, die durch verschiedene Reactionen der stereochemisch isomeren Oxime gestützt wird.

Auch bemerken wir, dass die Form, in welche wir unsere Hypothese gekleidet und entwickelt haben, wonach z. B. »die drei Valenzen des Stickstoffatoms bei gewissen Verbindungen nach den Ecken des Tetraëders hin gerichtet sind, dessen vierte Ecke vom Stickstoffatom selbst eingenommen wird« u. s. w., nur als eine anschauliche Darstellungs- und Ausdrucksweise im Gewande der üblichen chemischen Vorstellungen aufzufassen ist. Die Hypothese selbst lässt sich, wie wohl nicht ausgeführt zu werden braucht, ebenso gut, nur weitläufiger, auch ganz unabhängig von dem schwankenden Begriffe der Valenz und den noch mehr schwankenden Vorstellungen über »Richtung«, »Ablenkung« und »Bindung« der Valenz entwickeln und vielmehr, auch hier im Gegensatz zu derjenigen Behrend's, auf allgemeine Symmetrieverhältnisse zurückführen, gerade wie die fundamentalen Entdeckungen von van 't Hoff und Wislicenus. Aber für das wesentlichste Ergebniss erachten wir, in vollster Uebereinstimmung mit Auwers und V. Meyer, die durch unsere Theorie ermittelte und festgestellte Thatsache der Asymmetrie gewisser stickstoffhaltiger Moleküle.

446. A. Hantzsch: Versuche zur Stereochemie des Stickstoffs.

(Eingegangen am 15. August.)

Nachdem die Existenz stereochemisch isomerer Stickstoffverbindungen über allen Zweifel festgestellt ist, handelt es sich darum, die Bedingungen aufzufinden, unter welchen diese Isomerie auftritt. In dieser Richtung habe ich schon vor geraumer Zeit Versuche angestellt, welche z. Th. denen ähnlich sind, welche V. Meyer in seiner neuesten Mittheilung ¹⁾ andeutet, z. Th. noch allgemeinerer Art sind. Dieselben sollen zur Umgrenzung der »Interessensphäre« zunächst nur in allgemeinen Umrissen angegeben werden und, soweit sie negativ

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2408.