

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

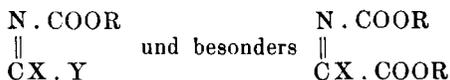
¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2408.

ausgefallen sind, was leider nur all zu häufig der Fall war, möglichst kurz behandelt werden.

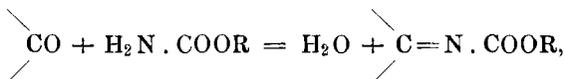
1. Die Frage nach dem »asymmetrischen« Stickstoffatom, d. i. nach stereoisomeren Derivaten von der Form $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3$, ist an Ammoniak-, Hydrazin- und Hydroxylaminderivaten bisher ohne positiven Erfolg studirt worden. Hierüber wird in der nachfolgenden Abhandlung durch Hrn. F. Kraft berichtet werden.

2. Die Versuche, stereochemische Isomerie auch bei anderen Körpern mit Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff als bei Oximen aufzufinden, sind bisher ebenfalls resultatlos geblieben.

a) Dies gilt zuerst für Versuche zur Darstellung von Körpern von der Form:



welche als Fumar- und Maleinsäure hätten aufgefasst werden können, in welchen (CH) durch (N) vertreten wäre. In dieser Richtung wurden besonders zahlreiche Versuche mit dem Urethan unternommen; dasselbe sollte mit Carbonylverbindungen folgendermaassen reagieren:



bildete aber, wenn es überhaupt einwirkte, stets nur Verbindungen

von der Form $\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \end{array} \begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{NH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$, und diese, z. B. das bekannte

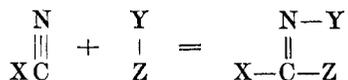
Product aus Benzaldehyd, $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} \text{C}(\text{NHCOOC}_2\text{H}_5)_2$, liessen sich ebenfalls nicht indirect in Substanzen von der geforderten Zusammensetzung überführen. Auch die Condensation des Urethans mit Phenylglyoxylsäure und ihrem Aether, mit Dichloressigäther, Benzotrichlorid u. s. w. erzeugte keine gut definirten Körper.



b) Derivate von der Form $\text{R}-\begin{array}{c} \text{X} \\ \text{N} \\ \parallel \end{array}-\text{C}_6\text{H}_5$, also gewissermaassen Analoga der raumisomeren Oxime, in welchen das Hydroxyl durch eine andere Gruppe ersetzt ist, wurden auch bisher vergeblich auf stereochemische Isomerie geprüft. Versuche dieser Art, am Benzylidenanilin $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} \text{C}=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ausgeführt, finden sich in der folgenden Notiz. Doch fragt es sich, ob die Modificationen des Hydrazons der

Orthonitrophenylglyoxylsäure¹⁾ und diejenigen des *p*-Nitroacetacetoluids²⁾ nicht vielleicht Beispiele dieser Kategorie darstellen.

c) Versuche, eine Addition an Nitrilen im Sinne der Gleichung:



herbeizuführen und damit nach Wislicenus eine Methode zur Bestimmung des stereochemischen Ortes auszubilden, waren auch ganz erfolglos; mit Halogenen, Halogenwasserstoffsäuren, Natriumäthylat, Zinkäthyl, Unterchlorigsäureäther u. s. w. entstanden entweder gar keine gut isolirbaren Producte, oder sogleich solche vom Typus der Säureamide.

3. Die weitergeführten Versuche über stereochemisch isomere Oxime betreffen zunächst die Bedingungen, unter welchen diese Isomerie überhaupt auftritt. Andeutungen hierüber finden sich bereits in meinen letzten Mittheilungen³⁾; mit Bezug auf eine inzwischen erschienene Notiz von Kehrman⁴⁾ sollen dieselben indess etwas ausführlicher gegeben werden. Es zeigt sich immer deutlicher, dass nur gewisse Carbonylverbindungen zwei Oxime, andere nur ein, noch andere aber überhaupt kein Oxim liefern.

a) Von Carbonylverbindungen, von welchen sich 2 Monoxime resp. Derivate von Oximen ableiten, sind bisher bekannt Benzaldehyd, Furfurol, Anisaldehyd, Cuminol, Metanitrobenzaldehyd, Parachlor- und Parabrombenzophenon, *p*-Tolylphenylketon, Phenylthienylketon u. s. w., also wahrscheinlich die meisten einfachen aromatischen Aldehyde und asymmetrischen Ketone mit ihren Meta- und Parasubstitutionsproducten; ferner die aromatischen Diketone vom Typus des Benzils und die Phenylglyoxylsäure; es existiren also zwei stereochemisch Isomere $\begin{array}{c} \text{X} \\ \text{Y} \end{array} > \text{C} = \text{NOH}$ für den Fall, dass X und Y die Radicale H, C₆H₅, C₄H₃O, C₄H₃S, CO, COOH, CNOH (zufolge der Existenz isomerer Benzildioxime) und ein in Meta- oder Parastellung substituirtes Phenyl bedeuten.

b) Carbonylverbindungen, welche nur ein einziges Oxim liefern, sind: a) Die Aldehyde und Ketone der Fettreihe, sowie überhaupt alle Substanzen, welche im Sinne der Formel $\begin{array}{c} \text{C}_n\text{H}_{2n+1} \\ \text{R} \end{array} > \text{CO}$ auch nur ein einziges Alkoholradical in Verbindung mit Carbonyl enthalten. Von besonderer Wichtigkeit sind in dieser Hinsicht zahlreiche erfolglose Versuche, aus

1) Fehrlin, diese Berichte XXIII, 1574.

2) Gattermann, diese Berichte XXIII, 1733.

3) Diese Berichte XXIII, 2323.

4) Journ. f. prakt. Chem. 42, 134.

Acetophenon, aus Brenztraubensäure und aus Brenztraubenäther ähnlich wie aus Benzaldehyd und Phenylglyoxylsäure ein dem gewöhnlichen isomeres Oxim direct oder durch Umlagerung darzustellen.

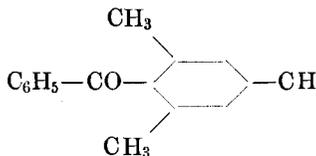
β) Zuzolge gewisser Beobachtungen Goldschmidt's und eigener später folgender Versuche die in Orthostellung substituirtten aromatischen Aldehyde und Ketone, also Verbindungen von der Form $R-CO-$



und besonders auch für den Fall, dass $X = Cl, Br$ oder J , zu prüfen ist.

γ) Die ringförmig constituirten Carbonylverbindungen, soweit dieselben überhaupt Oxime liefern (s. unter c). Unter diese Kategorie fällt natürlich auch das Phenanthrenchinon mit seinem einzigen Dioxim.

c) Carbonylverbindungen, welche überhaupt keine Oxime zu bilden vermögen, sind bereits mehrere bekannt; den von Kehrman genannten Beispielen könnte man noch verschiedene, von Zincke und mir entdeckte, ebenfalls ringförmige Ketone, sowie nach Beckmann das Benzpinakolin $C_6H_5CO \cdot C(C_6H_5)_3$ ¹⁾ hinzufügen. Und nach Versuchen von Hrn. A. Miolati vermag das dem Phenyl-*p*-Tolylketon doch scheinbar recht ähnliche Phenyl-Mesitylketon:



ebenfalls unter keinen Umständen in ein Oxim überzugehen. Wahrscheinlich werden sich alle in beiden Orthostellungen alkylirten aromatischen Carbonylverbindungen genau so verhalten.

Nach diesen, natürlich noch zu vervollständigenden Versuchen zeigt sich der bekannte Einfluss der Alkoholradicale wieder von einer etwas anderen Seite. Es wird zunächst die Bildung von zwei isomeren Oximen aus Carbonylverbindungen verhindert, wenn ein Alkyl direct an Carbonyl gebunden ist oder wenn es ein demselben benachbartes Wasserstoffatom des Phenyls vertritt; es wird aber die Bildung von Oximen überhaupt verhindert, sobald die beiden dem Carbonyl benachbarten Wasserstoffatome des Phenyls durch Alkyle vertreten sind.

Sodann ist gegenüber der bereits erwähnten Mittheilung Kehrman's »über den Einfluss der Raumerfüllung auf den chemischen

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 252, 14.

Process« hervorzuheben, dass viel weniger die Moleculargrösse, deren Einfluss übrigens damit nicht bestritten werden soll, sondern vielmehr die allerdings noch ganz unbekannte räumliche Configuration der Radicale das wesentliche ursächliche Moment für die Existenzfähigkeit der in Rede stehenden Isomerien ist. Denn, um nur ein Beispiel anzuführen, das Oxim des Benzaldehyds besteht in zwei, das des Acetophenons nur in einer Form, trotzdem letzteres an Stelle des Aldehydwasserstoffs das grössere Methyl enthält.

Die Darstellung Kehrman's auf S. 138 seiner Abhandlung, wonach Werner und ich nicht selbständig darauf gekommen zu sein scheinen, dass räumliche Lagerungsverhältnisse das Auftreten oder Fehlen stereochemischer Isomerie veranlassen können, ist zwar, wie die Fussnote auf S. 1248 unserer Abhandlung ¹⁾ zeigt, nicht ganz correct; allein ich lege auf eine Prioritätsfrage in vorliegendem Falle kaum einen Werth; es ist wohl gegenwärtig stillschweigend von allen Seiten allgemein angenommen, dass die räumliche Configuration der Moleküle ihr Verhalten in weitestem Sinne beeinflusst.

Zürich, im August 1890.

447. A. Hantzsch: Zur Kenntniss der Condensationsproducte aromatischer Aldehyde mit aromatischen Aminen.

(Eingegangen am 15. August.)

Diese Condensationsproducte, deren bekanntester Repräsentant das Benzylidenanilin $\text{C}_6\text{H}_5 \begin{matrix} \text{H}_5 \\ \text{H} \end{matrix} > \text{C} = \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ist, sollten mit den analog aus aromatischen Aldehyden und Hydroxylamin gebildeten Producten, also mit den Aldoximen verglichen und daraufhin untersucht werden, ob sie gleich diesen vielleicht in einer isomeren Form auftreten oder sich in eine solche umlagern können. Diese Versuche waren allerdings bisher ganz vergeblich, haben aber doch einige mittheilenswerthe Ergebnisse geliefert.

1. Versuche zur Umlagerung des Benzylidenanilins in eine isomere Form wurden zunächst nach Analogie der bekannten Umwandlung des plansymmetrischen Tolandibromids in das axial-symmetrische Isomere, d. i. durch Vermittelung des Broms, unternommen: es konnte vielleicht zuerst ein Additionsproduct (dem Tolan-

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1243.