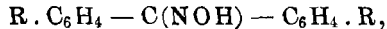


534. Karl Auwers und Victor Meyer: Ueber die Claus'sche Theorie der Benziloxime.

(Eingegangen am 26. October.)

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung¹⁾ »Zur Kenntniss der Oxime und der sogenannten Stereochemie« wendet sich Claus gegen die stereochemische Auffassung der Benziloxime und sucht die Isomerie derselben durch Annahme von Structurverschiedenheiten zu erklären, indem er das eine der Benzilmonoxime als Oximidokörper, das andere als echte Nitrosoverbindung hinstellt. In dieser Abhandlung hat Claus einen Umstand gänzlich unberührt gelassen, welcher für die behandelte Frage von entscheidender Bedeutung ist; nämlich die durch planmässige Versuche ermittelte Thatsache, dass:

das Benzophenon nur ein Oxim,
die monosubstituirten Benzophenone zwei Oxime,
die symmetrisch bisubstituirten Benzophenone,



wiederum nur ein Oxim liefern.

Hieraus folgt, dass für die isomeren Oxime der Benzophenone ähnliche Formeln, wie sie Claus für die Benzilmonoxime construirt hat, unzulässig sind. Da nun aber nach den zahlreichen hierüber angestellten Experimentaluntersuchungen die Isomerie der Benzilmonoxime unzweifelhaft auf derselben Ursache beruht, wie die der Oxime substituirt der Benzophenone, so ergiebt sich, dass den Benzilmonoximen die Claus'schen Formeln nicht zukommen können.

Diese eine Erwägung genügt, um die Unzulänglichkeit der Claus'schen Darlegungen zu erweisen. Allein Claus stellt in seiner Arbeit den Satz auf: »Ich habe in der That keine einzige Thatsache auffinden können, welche dieser Auffassung des sogenannten γ -Monoxims, mit dessen Studium ich mich sehr eingehend beschäftigt habe, als Nitroso-Alkohol auch nur die Wahrscheinlichkeit eines Widerspruchs entgegensezte; vielmehr finden nach ihr alle Eigenschaften desselben ihre vollkommen einfache und natürliche Erklärung, zum Theil besser als mit Hülfe der stereochemischen Hypothese.« Und er schliesst seine Abhandlung mit den Worten, er habe gezeigt, »dass und wie alle Isomerieerscheinungen, welche für die Producte der Umsetzung von Benzil und Hydroxylamin bekannt sind, ohne Hülfe irgend einer stereochemischen Hypothese, als ausschliesslich auf Structurisomerie beruhend, ihre einfache, ungezwungene und durchaus sachgemässe Erklärung finden!«

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 44, 312.

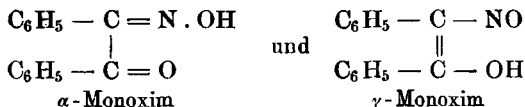
Diese überraschenden Behauptungen veranlassen uns, dem oben Gesagten noch die folgenden Darlegungen anzufügen.

Wir verkennen durchaus nicht, dass die zur Zeit in der Chemie zur Verwendung gelangenden stereochemischen Formeln noch zu manchen Bedenken Anlass bieten, und dass man nicht immer in der Lage ist, mit ihrer Hilfe schon jetzt alle genetischen Beziehungen der in Frage kommenden Substanzen in vollkommen befriedigender Weise zu erklären. So lässt sich z. B. — um bei den Benziloximen zu bleiben — die von Claus hervorgehobene Thatsache, dass aus der beständigen Modification des Benzilmonoxims in der Kälte bei weiterer Oximierung grade die am wenigsten beständige Form des Dioxims entsteht, vorläufig auf Grund der räumlichen Vorstellungen eine Erklärung nicht beibringen.

Man bedenke jedoch, dass stereochemische Formeln im Allgemeinen — und ganz besonders im vorliegenden Falle von uns — erst dann aufgestellt worden sind, nachdem zahlreiche, mühevollere Versuche, Reactionen aufzufinden, welche auf eine verschiedene Constitution der fraglichen Körper deuten würden, immer von Neuem darauf hingewiesen hatten, dass eben dergleichen Structurverschiedenheiten nicht bestehen.

Noch heute warten wir darauf, dass von den Gegnern einer stereochemischen Auffassung der Benziloxime eine Erklärung für die Isomerie derselben gefunden werde, welche auf dem Boden der älteren Structurlehre verharret, ohne sich dabei mit den beobachteten Thatsachen in Widerspruch zu setzen. Der Versuch von Claus, dieses Problem zu lösen, hat nur wiederum mit besonderer Deutlichkeit die Schwierigkeit desselben hervortreten lassen, denn dass dieser Versuch missglückt ist, wird — um mit unserem verehrten Gegner zu sprechen — auch der enthusiastischste Verehrer einer rein structurchemischen Deutung der Benziloxime nicht bestreiten können.

Claus drückt die Isomerie des α - und des γ -Benzilmonoxims durch die Formeln:



aus; nach ihm ist also nur das α -Monoxim ein wahres Oxim des Benzils, die γ -Verbindung dagegen die echte Nitrosoverbindung eines Stilbenalkohols.

Man sollte glauben, eine derartige Verschiedenheit der Structur zweier Verbindungen müsse auch in einem verschiedenartigen chemischen Verhalten ihren deutlichen Ausdruck finden, aber die einzige chemische Thatsache, welche Claus zu Gunsten der Annahme einer

verschiedenen Constitution beider Körper anführen kann, besteht darin, dass sich das α -Monoxim in der Kälte durch überschüssiges Hydroxylamin leichter in ein Dioxim verwandeln lässt als die γ -Verbindung, also nur ein Unterschied des Grades, nicht der Art, der sehr wohl durch die Verschiedenheit der räumlichen Configuration bedingt sein kann. Ein Unterschied im Verhalten beider gegen Hydroxylamin besteht nämlich nur insofern als das α -Monoxim sowohl durch freies wie durch salzsaures Hydroxylamin in der Kälte weiter oximirt wird, während die γ -Verbindung in der Kälte nur mit der freien Base reagirt.

Im Uebrigen verhalten sich beide Verbindungen, soweit sie bis jetzt untersucht sind, in allen Stücken völlig gleich:

Beide lösen sich mit gleicher Leichtigkeit in verdünntem Alkali, und zwar beide mit gelber Farbe.

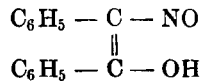
Die Alkalisalze beider Körper sind in concentrirter Lauge schwer löslich.

Beide werden mit Leichtigkeit methylyrt, benzilyrt und in Säureester übergeführt.

Die Säureester von beiden regeneriren bei gleicher Behandlung in derselben Weise die Oxime.

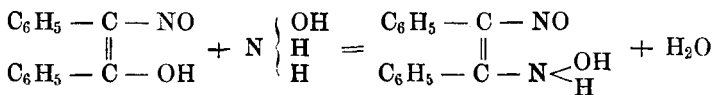
Die völlige Gleichartigkeit der Bildungsweise beider Körper und des Zerfalls bei Spaltungsversuchen braucht kaum noch besonders hervorgehoben zu werden.

Doch abgesehen von alledem ist die dem γ -Monoxim von Claus beigelegte Formel



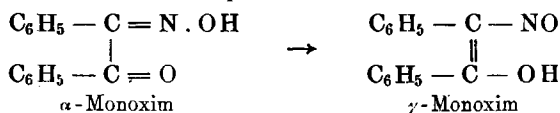
mit den Thatsachen unvereinbar.

Dass ein derartiger Alkohol mit Hydroxylamin nach der Gleichung:



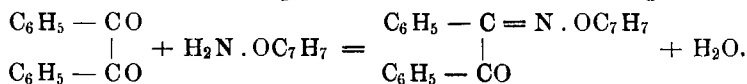
reagiren soll, scheint uns nichts weniger als »vollkommen einfach und natürlich«, da ja gerade der Carbonyl- und der Hydroxylsauerstoff durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Hydroxylamin ausgezeichnet sind. Nicht minder merkwürdig ist die Annahme, dass eine derartige Nitrosoverbindung beständiger sein soll als der entsprechende Isonitrosokörper, das Oxim. Der Eine von uns hat mehrfach darauf hingewiesen, dass im Laufe der Zeit fast alle sogenannten echten Nitrosokörper bei näherer Untersuchung als Isonitrosokörper erkannt worden sind. Vielfach ist beobachtet worden, dass diese letzteren selbst dann in so zu sagen gewaltsamer Art ent-

stehen, wenn normaler Weise die Bildung von wirklichen Nitrosokörpern zu erwarten wäre, indem sich alsdann die zweiwerthige Oximidogruppe durch Abspaltung der im Wege stehenden Reste Platz verschafft. Dadurch wird es zum mindesten sehr wahrscheinlich, dass echte Nitrosokörper, falls solche überhaupt bestehen, jedenfalls wenig stabile Körper sind, welche die Neigung besitzen, in die stabileren Isonitrosoverbindungen überzugehen. Letztere dagegen, speciell die Oxime von Ketonen, sind im Allgemeinen recht beständige Substanzen, die nur unter dem Einfluss energisch wirkender Agentien moleculare Umlagerungen erleiden. Dass bei 100° in alkoholischer Lösung sich ein Oxim in einen Nitrosokörper verwandeln soll:

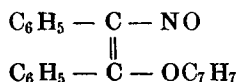


erscheint daher nach unseren gesammten Erfahrungen äusserst unwahrscheinlich, während der umgekehrte Vorgang eher verständlich wäre.

Vor allem aber steht die Claus'sche Formel des γ -Benzilmonoxims im schärfsten Widerspruch mit der Thatsache, dass der Benzyläther — für den Methyläther gilt Analoges — dieses Oxims sich glatt bildet, wenn man in der Kälte α -Benzylhydroxylamin auf Benzil einwirken lässt¹⁾. Dem α -Benzylhydroxylamin kommt sicher die Formel $\text{NH}_2 \cdot \text{OC}_7\text{H}_7$ zu, und den einzigen, naturgemässen Ausdruck der obigen Reaction bietet die Gleichung:



Wenn man annehmen wollte, dass sich bei dieser Reaction, die, wie bemerkt, glatt und in der Kälte verläuft, an Stelle jenes Aethers eine Verbindung:

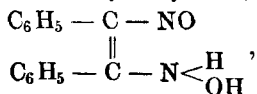


bilden soll, so würde man damit synthetischen Beweisen überhaupt jede Bedeutung absprechen.

Wollte Claus einem der beiden Benzilmonoxime die Formel eines Nitroso-Alkohols geben, so konnte dies nur die α -Verbindung sein, da diese die labile Modification ist, und da ihr Benzyläther durch directe Synthese aus Benzil und α -Benzylhydroxylamin bisher noch nicht gewonnen werden konnte. Dann aber würde aus dem Nitroso-Alkohol durch weitere Oximirung das α -Dioxim entstehen, welches

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2006.

auch Claus für ein echtes Dioxim ansieht, und umgekehrt aus dem echten Monoxim das Nitroso-Hydroxylamid,



als welches Claus das γ -Dioxim auffasst. Bei einer solchen Annahme würde also die Claus'sche Hypothese grade den Zweck verfehlen, zu welchem sie ersonnen worden ist.

Auf die Formeln, welche Claus für die drei Dioxime des Benzils aufgestellt hat, näher einzugehen, erscheint unnöthig, da dieselben auf die Claus'schen Formeln der Monoxime begründet sind und mit diesen von selbst dahinfallen. Es darf indessen beiläufig daran erinnert werden, dass nach unseren Versuchen aus allen drei Dioximen bei gewöhnlicher Temperatur und unter den gleichen Versuchsbedingungen dasselbe Oxydationsproduct entsteht, während nach der Claus'schen Hypothese dieser Körper aus drei Verbindungen von gänzlich verschiedener Constitution unter völliger Verschiebung der Bindungen hervorgehen würde.

Nach alledem müssen wir den Claus'schen Versuch, die Isomerie der Benziloxime structurchemisch zu erklären, als gescheitert bezeichnen. Als wesentliches Ergebniss unserer Untersuchungen auf diesem Gebiete betrachten wir auch heute noch den Nachweis, dass die in Frage kommenden Verbindungen gleiche Structur besitzen. Die Isomerie derselben kann daher — wenigstens bei dem heutigen Standpunkte der theoretischen Chemie — nur auf stereochemischen Wege zu erklären versucht werden.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

535. L. Marchlewski: Zur Kenntniss der verschiedenen Färbungen der Salpetersäure.

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 17. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Für die Erklärung der Färbungen der Salpetersäure weist die Literatur fast gar kein experimentelles Material auf, es wird aber dennoch allgemein die Ursache der Färbungen einfach auf das Vorhandensein des Stickstofftrioxyds und Stickstoffperoxyds zurückgeführt, wobei die Schlüsse a priori aus den physikalischen Eigenschaften (speciell der Farbe) der Lösungen und der sie augenscheinlich erzeugenden Stickoxyde gezogen werden.