

Die Säure (II) aus Xylose liefert ferner ein gut krystallisirtes neutrales Kalisalz von der Formel $C_5H_6O_7K_2 + 2H_2O$. Wir haben das entsprechende Salz der isomeren Säure (I) in der gleichen Weise bereitet. Es hinterbleibt beim Verdunsten der Lösung als dicker Syrup, welcher weder beim mehrtägigen Stehen noch durch Eintragung eines Krystalls des anderen Kalisalzes zur Krystallisation gebracht werden konnte¹⁾.

Die Verschiedenheit der beiden Trioxyglutarsäuren scheint uns nach diesen Beobachtungen ausser Zweifel zu stehen.

668. Karl Auwers und Victor Meyer: Bemerkungen zu der Abhandlung von A. Hantzsch und Friedrich Kraft²⁾: Ueber das Auftreten von Stereoisomerie bei nicht oximartigen Stickstoffverbindungen.

(Eingegangen am 31. December.)

Im letzten Hefte dieser »Berichte« haben Hantzsch und Kraft unter dem oben genannten Titel eine Reihe interessanter Beobachtungen veröffentlicht, welche den Streit über die Configuration stereochemisch isomerer stickstoffhaltiger Verbindungen seiner Entscheidung näher bringen sollen. Wer wie wir Jahre lang auf dem genannten Gebiete der Chemie thätig gewesen ist, vermag am besten den hohen Werth der Hantzsch'schen Arbeiten zu schätzen, und wird gleich uns die unermüdliche Ausdauer und Erfindungskraft bewundern, mit der Hantzsch auf immer neuen Wegen die Lösung des schwierigen Problems anstrebt. Auch den jüngsten Beitrag heissen wir daher sehr willkommen, da in ihm wieder ein reiches thatsächliches Material niedergelegt ist.

Wir sehen uns jedoch genöthigt, gegen unsere Neigung an diese letzte Hantzsch'sche Publication einige kritische Bemerkungen zu knüpfen, denn die Arbeit könnte den der behandelten Frage ferner stehenden Leser zu der Ansicht führen, dass durch dieselbe für die Stereochemie stickstoffhaltiger Verbindungen wesentlich neue Gesichtspunkte gewonnen seien, was unserer Meinung nach keineswegs der Fall ist.

¹⁾ Wie wir nachträglich beobachteten, ist das Salz nach 3 Wochen krystallisirt.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 3511.

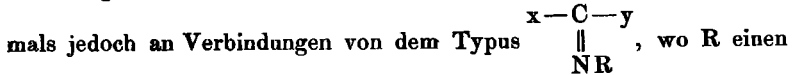
Bekanntlich drücken Hantzsch und Werner die Configuration stereochemisch isomerer Oxime durch die Formeln



aus, während unsere Auffassung durch die Formeln

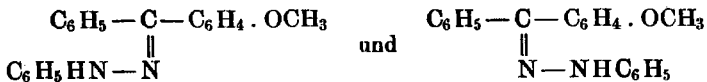


wiedergegeben wird. Zu dieser letzteren Formulierung waren wir durch die Thatsache geführt worden, dass jene merkwürdigen Isomerieerscheinung in erster Linie an Hydroxylaminderivaten auftraten, niemals jedoch an Verbindungen von dem Typus



Alkylrest bedeutet, beobachtet wurden.

Hantzsch und Kraft theilen nun mit, dass ihnen die Darstellung zweier isomerer Hydrazone eines asymmetrischen Ketons, nämlich des Anisylphenylketons, geglückt ist und legen diesen beiden Körpern im Sinne der Hantzsch-Werner'schen Theorie folgende stereochemische Formeln bei:



An die Beschreibung dieser Verbindungen schliessen die genannten Forscher folgende Betrachtung an: »Obgleich dieser Isomeriefall bisher noch vereinzelt dasteht, so bedeutet derselbe doch historisch für die Stereoisomerie der Hydrazone sicher nur dasselbe, was der der Benziloxime für die Stereoisomerie der Oxime bedeutet hat.

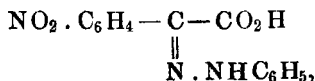
Hierzu müssen wir zunächst bemerken, dass uns die Grundlage, auf welcher Hantzsch und Kraft ihre Schlüsse aufbauen, vorläufig noch etwas unsicher zu sein scheint, soviel man wenigstens aus den vorliegenden Angaben entnehmen kann. Dass in diesem Falle wirklich eine chemische, nicht physikalische Isomerie vorliegt, ist noch nicht erwiesen, da noch keinerlei Derivate von den beiden Körpern dargestellt worden sind, und noch weniger ist bisher überzeugend nachgewiesen worden, dass falls wirklich Isomerie zwischen diesen Körpern besteht, diese auf stereochemische Ursachen zurückzuführen ist. Hantzsch und Kraft sagen zwar, die beiden Körper »sind also in Folge der Identität ihrer chemischen Reactionen structuridentische

d. i. raumisomere Hydrazone«, aber Angaben über diese Reactionen sind in der Abhandlung nicht enthalten; es wird lediglich mitgeteilt, dass das hochschmelzende Hydrazon durch concentrirte Salzsäure in seine Componenten gespalten wird. Hantzsch und Kraft führen ferner das gleiche äussere Aussehen der beiden Körper als Argument für deren Raumisomerie an, indem sie sagen: »Morphologisch sind die beiden Isomeren eigentlich gar nicht zu unterscheiden. Sie erscheinen selbst bei starker Vergrösserung beide als gleichartig undeutlich krystallinische Pulver. Auch dieser Umstand spricht wieder gegen die Structurisomerie, aber für die oben aufgestellten Stereoformeln, denen zu Folge die beiden Körper einander sehr ähnlich sein müssen. Wenn dieser letzte Satz richtig wäre, dann dürfte Hantzsch z. B. die verschiedenen Benziloxime sicher nicht als stereoisomere Körper betrachten, denn sie zeigen recht erhebliche Unterschiede in ihren physikalischen Eigenschaften; das Gleiche gilt von dem öligen α -Benzaldoxim und dem über 100° schmelzenden β -Benzaldoxim u. s. w. Derartigen Schlüssen kann, wie uns scheint, Beweiskraft nicht beigegeben werden.

Mit diesen Bemerkungen wollen wir indessen keineswegs sagen, dass wir die stereochemische Auffassung der beiden Hydrazone für unwahrscheinlich halten. Im Gegentheil, wir sind überzeugt, dass es Hantzsch und Kraft bei näherer Untersuchung dieser Körper gelingen wird, bündige Beweise dafür zu erbringen.

Um so entschiedener müssen wir uns aber gegen die Folgerungen wenden, welche Hantzsch und Kraft aus der Auffindung des fraglichen Isomeriefalls ziehen. Wir müssen gestehen, dass wir nicht ohne Ueberraschung erfahren, welche »historische« Bedeutung Hantzsch und Kraft diesem »vereinzelte dastehenden« Falle zumessen. Denn Hantzsch und Kraft führen ja selbst in ihrer Abhandlung an, dass ein Fall von Stereoisomerie bei Hydrazonen früher, und zwar im Laboratorium und unter der speciellen Leitung des Einen von uns aufgefunden worden ist.

Es wurde nämlich von unserem früheren Practicanten Hrn. J. C. Fehrlin¹⁾ gefunden, dass das Hydrazon der *o*-Nitrophenylglyoxylsäure,



in zwei isomeren Formen auftritt. Dieser merkwürdige Isomeriefall dessen hervorragendes Interesse alsbald von uns erkannt und gewürdigt wurde, ist dann auf Veranlassung des Einen von uns durch

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1574.

Hrn. Fehrlin, und nach dessen Fortgang durch Hr. A. Krause¹⁾ eingehend untersucht worden. Vor allem wurde durch besondere Versuche — wie solche in der Arbeit von Hantzsch und Kraft bisher nicht gegeben sind — festgestellt, dass die Isomerie dieser Körper in ihren Derivaten erhalten bleibt, physikalische Isomerie also nicht vorliegt, und ferner, dass beide Isomeren bei der Reduction ein und dasselbe Product, nämlich das Hydrazone des Isatins geben. Zumal diese letztere Thatsache machte es wahrscheinlich, dass die beiden Hydrazone stereochemisch isomer seien, eine Auffassung, die in den Schlussätzen der Krause'schen Abhandlung deutlich ausgesprochen ist: »Es erscheint nicht unmöglich, dass die Isomerie eine stereo-chemische ist, ähnlich den Isomerien, welche die Oxime zeigen. Freilich ist bei Hydrazonen bisher eine solche Art der Isomerie niemals beobachtet worden, aber es ist von vornherein nicht unwahrscheinlich, dass die stereo-chemische Hypothese, welche Auwers und V. Meyer über das Hydroxylamin aufgestellt haben, auch auf das Phenylhydrazin Anwendung finden kann. Ebenso lässt sich die Theorie der isomeren Oxime von Hantzsch und Werner ohne Schwierigkeiten auf die Hydrazone ausdehnen.«

In diesen — von dem Einen von uns redigirten Sätzen — ist gewiss unser theoretischer Standpunkt sowie die Objectivität, welche wir in der ganzen Streitfrage von Anfang an festzuhalten bemüht waren, unzweideutig zum Ausdruck gebracht.

Durch die Auffindung ihrer isomeren Hydrazone haben mithin Hantzsch und Kraft nicht eine neue Sachlage geschaffen, sondern lediglich eine erfreuliche Bestätigung der Existenz derartiger Isomeriefälle, wie sie in unserem Laboratorium zuerst beobachtet worden sind, erbracht. Es ist in der That nicht einzusehen, warum Hantzsch und Kraft die gut untersuchten isomeren Hydrazone der *o*-Nitrophenylglyoxylsäure, deren Isomerie sofort erinnert an die Isomerie der Hantzsch'schen isomeren Oxime der Phenylglyoxylsäure, bei seinen Betrachtungen gar nicht berücksichtigt, sondern allein Gewicht legt auf die Entdeckung der bisher weniger genau studirten Hydrazone des Anisylphenylketons. Nach unserer Auffassung beruht die Isomerie der beiden Körperpaare auf genau denselben Ursachen, die »historische« Bedeutung dürfte daher wohl dem zuerst aufgefundenen Falle gebühren.

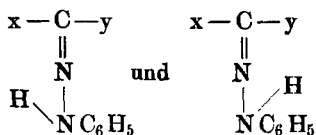
Uebrigens stand dieser Fall bereits vor dem Erscheinen der Hantzsch-Kraft'schen Abhandlung für uns nicht mehr vereinzelt da. Hr. Dr. Storch hat nämlich im hiesigen Laboratorium die Einwirkungsproducte verschiedener Hydrazine auf *o*-Nitrophenylglyoxylsäure und andere Ketonsäuren untersucht. Einige dieser Versuche verliefen erfolglos, bei anderen dagegen wurden die betreffenden Hy-

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3617.

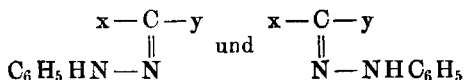
drazone in je zwei bestimmt verschiedenen, gut charakterisirten Modificationen erhalten. Ueber die bezüglichen Versuche wird Hr. Dr. Storch später berichten.

Unsere Ansicht von den Ursachen der Stereoisomerie der Oxime kann somit durch die Arbeit von Hantzsch und Kraft nicht beeinflusst werden, da uns bei Aufstellung unserer Hypothese analoge Fälle schon bekannt waren, und die Existenz derartiger Isomerien von unserer Theorie ebensowohl gefordert wird, wie von der Hantzsch-Werner'schen. Hydroxylamin und Phenylhydrazin sind völlig analog wirkende Substanzen, und die Oxime und Hydrazone weisen in ihrem chemischen Verhalten so viele Aehnlichkeiten auf, dass man Erscheinungen, die man an einer dieser Körperklassen beobachtet hat, in den meisten Fällen bei der anderen wiederfinden wird.

Wir drücken also in Anlehnung an die von uns gebrauchten Oximformeln die Isomerie der Hydrazone durch die folgenden Formelbilder aus:



während Hantzsch und Werner die Formeln



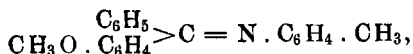
gebrauchen.

Welche Formeln den Vorzug verdienen, ist zur Zeit noch nicht endgültig entschieden. Hantzsch führt zu Gunsten seiner Oximformeln an, dass dieselben den leichten Uebergang gewisser Oxime in Nitrile, sowie den verschiedenen Verlauf der Beckmann'schen Umlagerung bei stereoisomeren Oximen leichter zu erklären vermögen. Die Beckmann'sche Umlagerung in diesem Sinne verwerthen zu wollen, erscheint uns bedenklich, da der Verlauf dieser merkwürdigen Reaction noch völlig in Dunkel gehüllt ist. Was die Wasserabspaltung aus den Oximen anlangt, so findet dieselbe in den Hantzsch'schen Formeln vielleicht einen augenfälligeren Ausdruck, doch scheint uns die Erklärung dieses Vorgangs auch nach unseren Formeln ebenso wenig Schwierigkeiten zu bieten, da die beiden an der Wasserbildung beteiligten Wasserstoffatome auch in unseren Formeln einander besonders genähert sind.

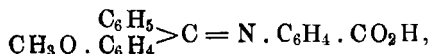
Unsere Formeln dagegen wollen die Thatsache erklären, dass die fraglichen Isomerieerscheinungen bis jetzt mit Sicherheit nur bei solchen Stickstoffderivaten beobachtet worden sind, in denen der eigenartige und analoge Charakter des Hydroxylamins und des Phenylhydrazins zum Ausdruck kommt.

Wir haben aber auch schon früher betont, dass man die Möglichkeit einer allfälligen Entdeckung analoger Isomerien bei andersartigen Stickstoffverbindungen, z. B. bei Anilen, bisher noch nicht für ausgeschlossen erklären kann. Aus diesem Grunde sind früher derartige Substanzen im hiesigen Laboratorium dargestellt und untersucht worden, doch sind wir hierbei Isomerien nicht begegnet.

Hantzsch und Kraft glauben indessen jetzt Anzeichen für das Bestehen derartiger Isomerien beobachtet zu haben. Sowohl bei der Darstellung des *p*-Methoxybenzophenon-*p*-toluidin,



wie noch mehr bei der Untersuchung der *p*-Methoxybenzophenon-*p*-amidbenzoësäure,



haben sie Beobachtungen gemacht, welche ihnen die Existenz isomerer Modificationen dieser Verbindungen möglich erscheinen liessen. Indessen bedürfen diese Verhältnisse, wie die Verfasser selbst hervorheben, noch sehr der näheren Prüfung, denn bis jetzt ist es nicht gelungen, die vermutheten, labilen Modificationen wirklich zu isoliren und als solche zu charakterisiren. Vorläufig ist daher nach wie vor die Existenz derartiger stereochemisch isomerer Stickstoffverbindungen nur in den Reihen der Oxime und Hydrazone sicher nachgewiesen.

Fassen wir nochmals unsere Anschauungen in wenigen Worten zusammen, so vermögen wir in der Auffindung der isomeren Hydrazone des Anisylphenylketons nichts zu erblicken, was nach den von Fehrlin und Krause in unserem Laboratorium ausgeführten Arbeiten als principiell neu gelten könnte, am allerwenigsten etwas, wodurch unsere Ansicht über die Configuration stereoisomerer Oxime irgendwie beeinflusst werden könnte. Sollte es aber Hantzsch gelingen, nachzuweisen, dass die von ihm bisher nur aus Andeutungen vermuthungsweise gefolgerten Isomerien der erwähnten anilartigen Körper wirklich existiren, und dass sie — ihr Bestehen vorausgesetzt — auf stereochemischer Ursache beruhen, dann würde damit die Sonderstellung der Oxime und Hydrazone in Wegfall kommen. Ob diese Vermuthung Hantzsch' zur Wirklichkeit werden wird, lässt sich zur Zeit nicht ermeszen; sollte dieser Fall aber eintreten, so werden wir die Ersten sein, unseren hochverehrten Gegner zu einem so bedeutungsvollen Funde zu beglückwünschen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.