

251. A. Hantzsch: Ueber die Claus'sche Auffassung der isomeren Oxime und Hydrazone.

(Eingegangen am 18. Mai.)

Seinen beiden, vorzugsweise gegen V. Meyer's Auffassung der Benziloxime polemisirenden Artikeln ¹⁾ hat Hr. Claus neuerdings noch einen dritten ²⁾ ähnlicher Qualität hinzugefügt, in welchem der Nachweis geliefert werden soll, dass auch alle übrigen Oxime, besonders die der aromatischen Monoketone und Aldehyde, nicht stereoisomer, sondern strukturisomer seien.

Von den in diesen Aufsätzen enthaltenen thatsächlichen Irrthümern seien nur einige in aller Kürze berichtet: zunächst sind die Raumformeln der Benzilmonoxime, welche ich nach Hrn. Claus nicht angegeben haben soll und welche daher von ihm nochmals entwickelt werden (44, 317), in der nämlichen Abhandlung von Werner und mir (diese Berichte XXIII, 25) aufgeführt, welche die Principien der von Hrn. Claus bekämpften Stereochemie des Stickstoffs enthält; sodann ist das nach Hrn. Claus (45, 386) »einfachste und bequemste Mittel, um die Umlagerung der Oxime zu bewirken, Erwärmen mit Schwefelsäurehydrat«, in Wahrheit weitaus weniger einfach und allgemein, als die Einwirkung von Phosphorchlorid und Wasser, weil Schwefelsäure, wie auch Hr. Claus angiebt, meist erst beim Erwärmen wirkt und deshalb die isomeren Oxime leicht umlagert, was durch die selbst bei -20° vor sich gehende Reaction des Phosphorchlorids viel mehr beschränkt wird; weiter beruhen die an verschiedenen Orten ³⁾ angeblich gegen die Stereochemie der Oxime sprechenden Bildungen und Umlagerungen derselben auf dem wiederholt von mir bekämpften und experimentell längst beseitigten Missverständniss, als ob Stabilität und Labilität von Stereoisomeren eine absolute Eigenschaft der betr. Moleküle sei, während sie von den äusseren Bedingungen mehr oder minder abhängt, ja sich umzukehren vermag; desgleichen ist die längere Discussion des Hrn. Claus (45, 394), ob nur die Alkyle, oder nicht auch andere Gruppen, z. B. Halogene, einen bestimmten Einfluss auf die Oximbildung in Orthostellung haben, in so fern gegenstandslos, als von A. Smith an den para-substituirten Benzophenonoximen dieser Einfluss in der That auch bei anderen Radicalen, und nur bei den Alkylen am deutlichsten nachgewiesen ist ⁴⁾, und da das, was in der Parareihe besteht, für die Orthoreihe wohl nicht als etwas

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 44, 313 und 45, 1.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. 45, 377.

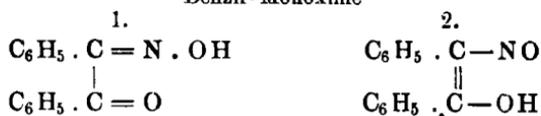
³⁾ Journ. für prakt. Chem. 44, 317 ff. u. a.

⁴⁾ Diese Berichte XXIV, 4025.

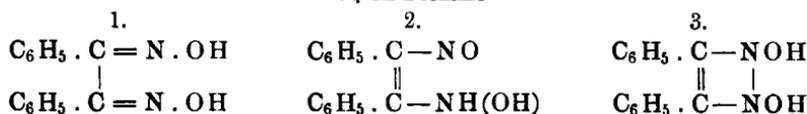
Neues discutirt zu werden braucht; daher ist auch die Behauptung des Hrn. Claus (S. 395) unrichtig, ich habe aus meinen Beobachtungen »eine spezifische Eigenschaft der Alkyle ableiten wollen«.

Um nunmehr zu der Auffassung oder richtiger zu den zahlreichen verschiedenen Schablonen der isomeren Oxime nach Hrn. Claus überzugehen, so muss zur Vervollständigung des Bildes zuerst wiederholt werden, dass die Monoxime und Dioxime des Benzils folgenden Strukturformeln entsprechen sollen:

Benzil-Monoxime



Benzil-Dioxime



Eine Kritik derselben zu geben, ist überflüssig; es ist dies bereits von Auwers und V. Meyer geschehen ¹⁾ und die zweite Entgegnung des Hrn. Claus hat den genannten Autoren mit Recht keinen Anlass zu einer nochmaligen Discussion gegeben.

Für die isomeren Oxime der Monoketone können analoge Strukturformeln allerdings nicht einmal von Hrn. Claus construiert werden. Deshalb bekommen dieselben ohne weiteres neue Specialformeln; die aromatischen Ketoxime enthalten nach Hrn. Claus überhaupt nicht mehr die Gruppen $C_6H_5 - CNOH$; er sagt (S. 387): »es liegt in der Natur des Benzolkernes und der Ketoximgruppe, dass sie nicht als solche mit einander in Verbindung bleiben, sondern dass sich die doppelte Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff der letzteren mit einer Centralbindung des Benzolkernes umlagert«; danach erhalten z. B. die Oxime des Aceto- und Benzophenons die folgenden Schemata:

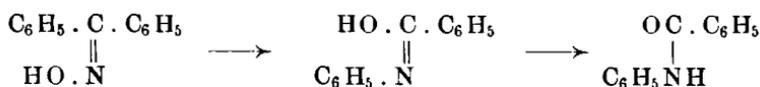


Die Frage, warum denn diese sonderbare Wechselwirkung nicht auch bei den obigen Benziloximen sich geltend mache, welche doch auch die Gruppe $C_6H_5 \cdot CNOH$ enthalten, wird von Hrn. Claus nicht aufgeworfen, geschweige denn beantwortet; die spontane Entstehung eines viergliedrigen Ringes von der Form C_3N , und die einer partiellen, viervalenzigen Benzolbindung aus dem gesättigten

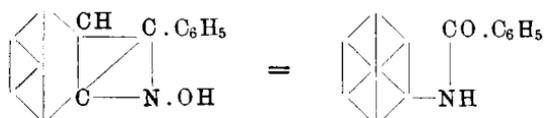
¹⁾ Diese Berichte XXIV, 3267.

normalen Benzolderivat bietet nach Hrn. Claus »durchaus nichts Auffallendes und Ungewöhnliches dar, ebenso wenig wie sie mit den Eigenschaften dieser Verbindungen irgend wie in Widerspruch steht«. Er will zu Gunsten dieser zum mindesten höchst auffallenden und ungewöhnlichen Auffassung die Chinone anführen, und liefert gerade damit den besten Beweis zu ihren Ungunsten; denn die Chinone verhalten sich allerdings ebenso genau als ungesättigte Verbindungen oder nach Claus als »viervalenzige« Benzolderivate, als wie die aromatischen Oxime umgekehrt den normalen Benzolderivaten gleichen, also von den Chinonen verschieden sind. Die Eigenschaften dieser Oxime stehen also geradezu in völligem Widerspruch zu den Claus'schen Formeln.

Die obigen merkwürdigen Formeln sollen aber auch in Zusammenhang stehen mit der bisweilen, z. B. bei den isomeren Tolyphenylketoximen beobachteten spontanen Zersetzung in Ketone unter Entwicklung rother Dämpfe, wobei freilich statt der zu erwartenden Begründung der Passus zu finden ist »dass sich über den Grund dieser Zersetzung wohl kaum etwas Bestimmtes sagen lässt«. Allein wenn zwischen diesem, beiläufig nichts weniger als glatten Process und den obigen Strukturformeln wirklich Beziehungen bestehen sollten, so dürfte man wohl fragen, warum gerade die obigen Oxime des Aceto- und Benzophenons die angeblich jene Strukturformel besitzen sollen, recht beständig sind? Und wenn Hr. Claus hervorhebt, dass besonders die in zwei überführbaren Modificationen bekannten Oxime diese Reaction zeigen sollen, so wird erstens gerade durch die Claus'schen Formeln diese Bedingung durchaus nicht ausgedrückt, und zweitens das Gewicht derartiger Ausführungen (45, 384—85) durch das von V. Meyer und Goldschmidt beobachtete völlig analoge Verhalten der nicht in 2 Formen erhaltenen, weil symmetrischen Oxime des Benzophenons und Ditolylketons, auf ein Minimum reducirt. Allein Claus' Formeln sollen auch die Beckmann'sche Umlagerung befriedigender erklären. Diese Reaction, welche ich nach dem Vorgange von Hoogewerff und van Dorp als intramolecularen Gruppenaustausch folgendermaassen dargestellt habe:



wird von Hrn. Claus so veranschaulicht:

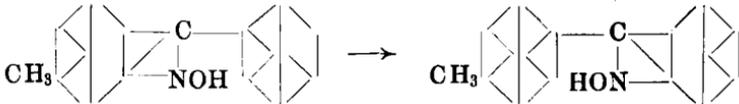


und, in Worte gefasst, als eine »Erklärung« bezeichnet (S. 389).

Thatsächlich würde ein derartiger Vorgang ohne jede Analogie dastehen, während intramolekulare Wandlungsvorgänge, ähnlich meiner Formulierung, bekanntlich bei der Bildung von Benzilsäure aus Benzil, von Pinakolinen aus Pinakonen und anderwärts beobachtet worden sind. Das Gleiche gilt vom Uebergang der beiden Modificationen in einander, welcher sich bisweilen sehr leicht vollzieht. Derselbe stellt sich z. B. für die Oxime des Tolyphenylketons stereochemisch äusserst einfach dar und ist entsprechenden Vorgängen bei stereoisomeren Aethylenkörpern zu vergleichen:



Nach Hrn. Claus ist dieser Vorgang folgendermaassen zu formuliren:



und bedeutet nach seiner Meinung eine gleichfalls »nicht aussergewöhnliche Anschauung« (S. 390), welche freilich, abgesehen von ihrer Unwahrscheinlichkeit an sich, ebenso wie die Deutung der Beckmann'schen Umlagerung, bereits zugleich mit den ihr zu Grunde liegenden Structurformeln dahinfällt.

Die Formeln von Claus-Minunni verlangen ferner die Existenz von zwei isomeren symmetrischen und drei isomeren asymmetrischen Ketoximen der Benzolreihe; wenn im Gegensatz hierzu die zahlreichen in den Laboratorien von Heidelberg und Zürich ausgeführten Untersuchungen für die erstere Gruppe in Uebereinstimmung mit der Theorie von Werner und mir gar keine Isomerie, und für die letzte Gruppe nur zwei Isomerien erwiesen haben, so zögert Hr. Claus nicht, diese Untersuchungen gelegentlich als zu »einseitige« bezw. als »einige vereinzelte, unfertige und noch unsichere Beobachtungen« zu bezeichnen, obgleich er selbst keinen einzigen neuen Versuch zu Gunsten seines Standpunktes beigebracht hat. Er behauptet einfach, »die Isomeren, welche die Ketoximgruppe der Structur $\text{C} = \text{N} \cdot \text{OH}$ enthalten, werden, wenn sie wirklich existiren, jedenfalls sehr wenig beständig sein.« Aus welchem Grunde diese Gruppe $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CNOH}$, welche in den Oximen des Benzils auch von Hrn. Claus angenommen wird, in den ganz analogen Monoximen des Benzophenons sehr wenig beständig sein soll, ist nicht erfindlich, um so weniger als auch nach Hrn. Claus »in den Oximen der rein fetten Ketone natürlich der Ketoximrest mit der Structur CNOH anzunehmen ist.« Und dem gegenüber bedenke mau, dass diese Oxime, welche nach Hrn. Claus ganz abweichende

Structur besitzen, zufolge aller Beobachtungen in allen Punkten wie structuridentische Verbindungen, d. i. nicht principiell, sondern nur graduell verschieden reagiren! Dass z. B. die fetten Ketoxime sich genau wie die aromatischen Ketoxime in Säureanilide umlagern, obgleich sie gar nicht nach dem Schema formulirt werden können, nach welchem Hr. Claus diese Reaction in der Benzolreihe »erklärt« haben will.

Weiter, während die Gruppe C:NOH bei den Ketoximen der Benzolreihe angeblich höchst unbeständig sein soll, kann sich Hr. Claus (45, S. 392) »ohne im geringsten eine Inconsequenz in der Schlussfolgerung zu begehen«, die Aldoxime der Benzolreihe in ihren nitrilbildenden Isomeren gerade mit dieser Gruppe vorstellen. Ja, Hr. Claus will den Zerfall dieser Aldoxime in Wasser und Nitril, bezw. den Nichtzerfall der Ketoxime in Alkohole (Phenole) und Nitrile nicht etwa, wie wohl ausser ihm alle übrigen Chemiker, auf das Vorhandensein bezw. Fehlen des Aldehydwasserstoffs zurückführen: er stellt sich vielmehr vor, dass deshalb eben nur die Aldoxime, nicht aber die aromatischen Ketoxime die Gruppe CNOH enthalten, obgleich er sie freilich bei den doch ganz analogen fetten Ketoximen nicht beseitigen kann. Nach den Anschauungen des Hrn. Claus würde also wahrscheinlich das nach ihm nicht existirende Benzophenonoxim von der normalen Structurformel $C_6H_5 \cdot CNOH \cdot C_6H_5$ in Benzonitril und Phenol zerfallen — eine Schlussfolgerung, deren Kühnheit wohl nur mit den vorherigen Behauptungen desselben Chemikers zu vergleichen wäre.

Wie Hr. Claus die isomeren Ketoximcarbonsäuren, z. B. die Oxime der Phenylglyoxylsäure $C_6H_5 \cdot CNOH \cdot COOH$, die Oximidoätherbernsteinsäuren $COOC_2H_5 \cdot CNOH \cdot CH_2 \cdot COOH$ u. a. auf Structurverschiedenheit zurückführen will, wird leider nicht angegeben. Allein bei dieser Gelegenheit werde, zugleich auch zur Beseitigung des letzten Einwandes von Minunni gegen die Stereoisomerie der Oxime vorgreifend bemerkt, dass dessen Auffassung der isomeren Oximido-

säuren als innere Anhydride lactonartiger Natur etwa mit der Gruppe



auch durch die Ergebnisse einer gemeinsam von mir und

Miolati ausgeführten Untersuchung über die Affinitätsgrössen derartiger Säuren völlig ausgeschlossen ist: diese Verbindungen sind sämmtlich echte Carbonsäuren, enthalten also die intacte Gruppe COOH. Hr. Claus würde unter diesen Umständen freilich beispielsweise der zweiten Modification der Oximidoätherbernsteinsäure $COOC_2 \cdot CNOH \cdot CH_2 \cdot COOH$



gewiss ohne Bedenken die Structurformel



zuertheilen. Allein da dieselbe, vor der Aufstellung der Stickstoff-

theorie von ihrem Entdecker zwar gebraucht, aber seitdem bereits aufgegeben worden ist, so darf man wohl auf die Antwort der Frage gespannt sein, welche Structurformeln Hr. Claus für derartige Verbindungen construirt?

Allein wie diese Formeln auch ausfallen werden, so viel ist gewiss, dass sie von den bisherigen wiederum wesentlich verschieden sein müssen, dass also Hr. Claus wieder eine neue Klasse von Oximen mit völlig verschiedener Structur aufstellen wird. Bisher besässen also nach Hrn. Claus bereits die isomeren Oxime des Benzils ganz andere Structurformeln, als z. B. die Oxime des Benzophenons; den aromatischen Ketoximen entsprächen die fetten Ketoxime durchaus nicht, und die aromatischen Aldoxime wären wieder keineswegs den aromatischen Ketoximen analog — endlich wird uns über die Structur gewisser Ketoximcarbonsäuren gar keine Auskunft ertheilt! Die meisten dieser Claus'schen Formeln für die Gruppe der Oxime sind chemische Unica und besitzen nur das gemeinsame, dass sie mit dem Verhalten der betreffenden Substanzen und ihren Isomerieverhältnissen in Widerspruch stehen.

Hr. Claus will freilich mit diesem Ergebniss seiner Speculation »in einfacher, ungezwungener und verständlicher Weise eine in jeder Hinsicht genügende Erklärung« der Isomerie der Oxime gegeben haben. In Wirklichkeit zeigt er auf's Neue, was niemand bezweifelt, dass eine Unzahl verschiedener »Structurformeln« durch willkürliche andere Vertheilungen der »Bindestriche« construirt werden können, dass aber die Structurchemie die fraglichen Isomerien und ihr Verhalten nicht zu erklären vermag.

Hr. Claus wendet sich auch gegen die Stereoisomerie der Hydrazone und speciell gegen die von mir entdeckten Hydrazone des Anisylphenylketons¹⁾, und will einige, übrigens im freundlichsten Tone gehaltene Bemerkungen von Auwers und V. Meyer²⁾ zu einem Angriffe gegen die Stereochemie im Allgemeinen verwerthen; allerdings unter völliger Verschiebung des Standpunktes und des Sinnes der betreffenden Bemerkungen; denn auch Auwers und V. Meyer erachten die Stereoisomerie dieser Hydrazone für höchst wahrscheinlich und nur noch nicht für streng bewiesen, was ich übrigens gern einräumen will. Mein hochverehrter Gegner, auf dessen Bemerkungen ich ohnedem nichts erwidert hätte³⁾, möge es mir daher zu Gute halten,

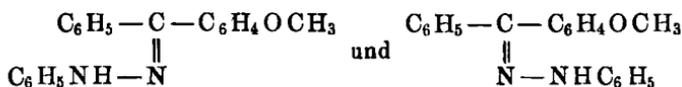
¹⁾ Diese Berichte XXIV, 3511.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 4225.

³⁾ Die citirte Abhandlung hat den HHrn. Auwers und V. Meyer zu meinem Bedauern den Eindruck gemacht, als ob ich meiner späteren Entdeckung isomerer Ketohydrazone gegenüber der früheren in V. Meyer's Laboratorium erfolgten Auffindung zweier Hydrazone der Orthonitrophenylglyoxylsäure eine »grössere historische Bedeutung« zuerkenne. Der betr. Passus von mir lautet: »obgleich dieser Isomeriefall bisher noch vereinzelt dasteht,

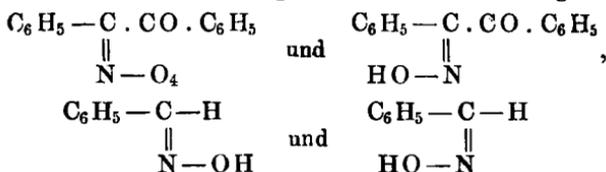
wenn ich wenigstens den wichtigsten und von Hrn. Claus besonders missverstandenen Punkt hiermit klarstelle.

Die grosse Aehnlichkeit der beiden Hydrazone $C_6H_5 - CN_2H$ $C_6H_5 - C_6H_4OCH_3$ spricht nach meiner Ansicht bereits gegen die Structurisomerie und für die Stereoformeln



da denselben zu Folge die beiden Körper einander sehr ähnlich sein müssen. Hierzu wird bemerkt (S. 4227): »wenn dieser Satz richtig wäre, dann dürfte Hantzsch die isomeren Benziloxime sicher nicht als stereoisomere Körper betrachten, denn sie zeigen recht erhebliche Unterschiede in ihren physikalischen Eigenschaften; das Gleiche gilt von dem öligen und dem über 100° schmelzenden Benzaldoxim u. s. w.«

Da nun Werner und ich gerade für die Benziloxime und Benzaldoxime auf Grund ihrer von V. Meyer bez. Goldschmidt bewiesenen Structuridentität die folgenden Stereoformeln aufgestellt haben:



so möchte ich, um nicht inconsequent zu erscheinen, Folgendes bemerken:

Die beiden Benziloxime sind im Sinne obiger Formeln deshalb erheblich verschieden, weil die beiden an CNOH gebundenen Radicale C_6H_5 und C_6H_5CO erheblich unter einander verschieden sind, und die beiden Benzaldoxime unterscheiden sich von einander deshalb

so bedeutet derselbe doch für die Stereoisomerie der Hydrazone sicher historisch nur dasselbe, was die der Benziloxime für die Stereoisomerie der Oxime bedeutet hat«, woran unmittelbar angeschlossen wird: »höchst wahrscheinlich werden allgemein aus gewissen symmetrischen Ketonchloriden und Hydrazinen je zwei stereoisomere Hydrazone entstehen«. Danach sollten diese beiden Sätze nur Folgendes bedeuten: Wie [die Benziloxime das erste und deshalb historisch wichtigere Beispiel dafür waren, dass aus einem Keton durch Hydroxylamin isomere Oxime neben einander entstehen, so liegt in den Hydrazone des Phenylanisylketons das erste und deshalb nicht unwichtige Beispiel dafür vor, dass ganz ähnlich aus einem Ketonchlorid durch Phenylhydrazin isomere Hydrazone neben einander entstehen. — Ich hoffe damit dargethan zu haben, dass mir nichts ferner gelegen hat als die Bedeutung oder die Priorität der unter V. Meyer gemachten Entdeckung zu verdunkeln.

Uebrigens muss nachgetragen werden, dass die erste hierher gehörige Beobachtung von Z. Skraup herrührt, welcher ein von dem E. Fischer'schen verschiedenes Hydraxon des Traubenzuckers erhalten hat (Wien. Monatsh. IX, 406).

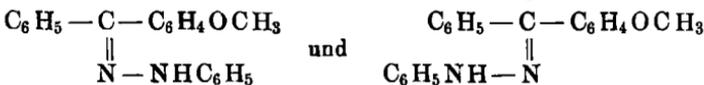
in noch höherem Grade, weil sich die Radicale C_6H_5 und H noch weit mehr unter einander unterscheiden; danach muss eben die Verbindung mit Nachbarstellung von OH und H ganz andere Eigenschaften besitzen als die mit Nachbarstellung von OH und C_6H_5 . So sind umgekehrt die isomeren asymmetrischen Ketoxime, also z. B. die Oxime des Anisylphenylketons



einander bei der grossen Aehnlichkeit der Radicale C_6H_5 und $C_6H_4(OCH_3)$ äusserlich und auch chemisch sehr ähnlich.

Für die stereoisomeren Hydrazone des Anisylphenylketons gilt nun genau dasselbe.

Nach meinen Raumformeln dieser Verbindungen



unterscheiden sie sich nur dadurch, dass der Rest NHC_6H_5 einmal dem Phenyl und das andere Mal dem substituirten Phenyl $C_6H_4OCH_3$ näher steht, und damit erhält zugleich Hr. Claus die Erklärung des ihm wunderbaren (S. 396) Satzes, dass meine Stereoformeln die grosse Aehnlichkeit der Hydrazone unmittelbar zur Anschauung bringen. Das Gleiche gilt natürlich für den ihm ebenso unverständlichen Passus (S. 397) dass die »Identität der chemischen Reactionen der beiden Hydrazoneformen«, von mir als wesentlichster Grund angeführt werde, »in Folge dessen die beiden aus Anisylphenylketonchlorid und Phenylhydrazin entstandenen Producte structuridentische, d. i. raumisomere Hydrazone sind«. Allein Hr. Claus legt mir in diesem Satz durch die buchstäbliche Auffassung der Worte von der »Identität der chemischen Reactionen der beiden Hydrazone« eine solche Absurdität zur Last, dass ich mich dagegen aufs Entschiedenste verwahren muss. »Identität der chemischen Reactionen der beiden Hydrazone« bedeutet, was ich als jedem Chemiker selbstverständlich allerdings nicht besonders betont habe, die »chemische Identität dieser Körper in ihrer Eigenschaft als Hydrazone«, gemäss der Structurformel $C_6H_5 \cdot CN_2HC_6H_5 \cdot C_6H_4OCH_3$. Dass ausserdem nicht noch besondere, von dieser Structurformel unabhängige feinere Unterschiede auch in chemischer Hinsicht bestehen sollten, habe und werde ich nie behaupten wollen — wie denn die nähere Untersuchung dieser Hydrazone dies auch bereits ergeben, und deren Stereoformeln begründet hat. So sind, um es Hrn. Claus an einem bekannteren Beispiel zu illustriren, zwei Crotonsäuren in ihren Reactionen als methylirte ungesättigte Carbonsäuren, gemäss der Structurformel $CH_3 \cdot CH = CH \cdot COOH$ identisch, aber durchaus nicht von absoluter Identität aller chemischen Reactionen, was eben durch ihre verschiedenen Stereoformeln ausgedrückt wird.

