Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

XCVIII. Zur Kenntniss der Oxime und der sogenannten Stereochemie;

von

Ad. Claus.

Auf meine kürzlich in diesem Journal¹⁾ unter dem gleichen Titel veröffentlichte Abhandlung, in welcher ich der Behauptung: „dass die stereochemische Hypothese allein im Stande sei, eine Erklärung der für die Hydroxylaminderivate des Benzils festgestellten Isomerieerscheinungen zu geben, also nothwendig sei,“ entgegentrat, ist soeben von Auwers und Meyer in dem neuesten Heft der Berliner Berichte²⁾ eine Entgegnung erfolgt, mit deren Widerlegung ich keinen Tag zögern möchte, auch

¹⁾ Bd. 44, 312.

²⁾ Ber. 24, 3267. Es hat mich nicht wenig überrascht, die citirte Entgegnung von Auwers und Meyer, obgleich sie irgend eine neue Thatsache nicht enthält, in den Berichten der chemischen Gesellschaft zu Berlin abgedruckt zu sehen. Soviel ich mich erinnere, war es die mir auch in ihrer Form anstössige Verweigerung, meine Entgegnung auf einen gegen mich gerichteten und in denselben Berichten abgedruckten Angriff in diese Berichte aufzunehmen, weil meine Entgegnung neue Thatsachen nicht enthielte, welche mich vor 4 oder 5 Jahren veranlasste, der ewigen Nörgeleien seitens Redaction und Publikationscommission müde, die Ehre der Mitgliedschaft dieser Gesellschaft ganz zu quittiren. Es sollte mich freuen, da die chemische Gesellschaft in Berlin nun doch einmal den Namen „Deutsche“ führt, wenn in der That jetzt endlich dafür Sorge getragen wäre, dass betreffs der Aufnahme ihrer Aufsätze in die Berichte die Behandlung der Mitglieder, welche Jahre lang die vielseitigsten und mannigfachsten Klagen gezeitigt hat, eine gleichmässiger und coulantere würde.

wenn ich dadurch gezwungen werde, das Erscheinen eines zweiten Aufsatzes, welcher die isomeren Oxime von Monoketonen und Aldehyden behandeln soll und der Redaction dieses Journalen schon angemeldet war, noch für einige Zeit hinauszuschieben.

Zunächst machen Auwers und Meyer mir den Vorwurf (a. a. O. S. 3267), „ich hätte in meiner Abhandlung einen Umstand unberührt gelassen, welcher für die behandelte Frage von entscheidender Bedeutung sei, 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“ — heisst es dann weiter — „dass für die isomeren Oxime der Benzophenone ähnliche Formeln, wie sie Claus für die Benzilmonoxime construirt hat, unzulässig sind.“

Ich muss gestehen: worauf sich das „Hieraus folgt etc.“ beziehen soll und woraus sich der letztere Satz folgern soll? — ist mir nicht verständlich. Uebrigens habe ich gegen den Satz selbst in Betreff des Inhaltes durchaus Nichts einzuwenden, habe ich doch niemals und nirgends behauptet, oder auch nur angedeutet, dass ähnliche Formeln, wie ich sie für das sogenannte γ -Monoxim des Benzils construirt habe, auch für die isomeren Oxime der Monoketone zulässig sein sollten oder könnten; und ich werde so Etwas auch niemals sagen oder auch nur denken können, da die Formel eines derartigen Nitrosoalkoholes, wie ich sie für das γ -Benzilmonoxim abgeleitet habe, zwei mit einander zusammenhängende CO-Reste voraussetzt, ein Monoketon aber bekanntlich nur einen CO-Rest enthält!

Wenn aber Auwers und Meyer sodann fortfahren:

„Da nun aber nach den zahlreichen hierüber angestellten Experimentaluntersuchungen die Isomerie der Benzilmonoxime unzweifelhaft auf derselben Ursache beruht, wie die der Oxime substituierter Benzophenone, so etc. etc.“

so muss ich denn doch gegen diese Art der Beweisführung auf das entschiedenste Einsprache erheben. Denn mir ist bisher noch keine Thatsache bekannt geworden, welche die absolute Analogie, d. h. die Gleichheit der Ursache für die Isomerieerscheinungen bei den sogenannten Benzilmonoximen einerseits und bei den asymmetrisch substituirten Beznophenonoximen andererseits so, ausser allen Zweifel zu setzen vermöchte. Vor der Hand dürften vielmehr die über die isomeren Formen der Verbindungen der letztgenannten Classe vorliegenden Beobachtungen noch nicht einmal genügend sein, um die Annahme von physikalischer Isomerie zu ihrer Erklärung sicher auszuschliessen. Und auch Meyer und Auwers scheinen sich offenbar nicht im Besitze der Kenntniss von in dieser Hinsicht beweisenden Thatsachen zu befinden, denn sonst hätten sie doch wohl wenigstens eine solche angeführt und sich nicht mit der allgemeinen Redensart von den „zahlreich hierüber angestellten Experimentaluntersuchungen“ begnügt. Dagegen befinde ich mich in der Lage, hier eine Beobachtung hervorheben zu können, die durchaus nicht zu Gunsten der Annahme spricht, die beiden Arten von Isomerie beruhten auf derselben Ursache: nämlich die Thatsache, dass die Aetherderivate (und zwar ebensowohl die mit Alkylen, wie die mit Säureresten) der beiden sogenannten Benzilmonoxime betreffs ihrer Schmelzpunkte das umgekehrte Verhältniss¹⁾ zu einander zeigen, wie die ihnen zu Grunde liegenden Oxime selbst, während die Schmelzpunktsbeziehungen der Aetherderivate bei den isomeren Benzophenonoximen, soweit darüber Bestimmungen vorliegen, dieselben, wie die der Oxime selbst, bleiben. Mag man nun auch den Schmelzpunktsbeziehungen an und für sich gerade keine hervorragende Bedeutung beilegen, jedenfalls einen Beweis für die Gleichheit der die Isomerien in beiden Fällen bedingenden Ursache wird man in dieser Thatsache nicht erblicken können, und mit der ganzen ersten „Erwägung“ von Auwers und Meyer, die schon für sich allein, wie sie sagen, die Unzulänglichkeit der Claus'schen Darlegungen erweisen sollte,

¹⁾ Vergl. dies. Journ. [2] 44, 315.

4 Claus: Zur Kenntniss d. Oxime u. d. sog. Stereochemie.

ist es wohl, solange sie nicht andere Beweise aufführen können, Nichts!

Zugleich wird man aber nach dem Gesagten verstehen, weshalb ich in meiner neulich erschienenen ersten Abhandlung gerade mit Absicht die Hydroxylamin-derivate des Benzils für sich allein, als ein für sich abgeschlossenes Kapitel, ohne jede Berührung der Oxime von Monoketonen u. s. w., behandelt habe. Ist damit denn auch der Eingangs citirte Vorwurf, den mir Auwers und Meyer in ihrer Entgegnung betreffs dieses Punktes haben machen wollen, zur Genüge erledigt und zurückgewiesen, so kann ich es doch nicht unterlassen, hinzuzufügen, dass, wenn ich die drei von ihnen angeführten Thatsachen über die Oxime der Benzophenone (siehe S. 1) in Betracht zu ziehen Veranlassung gehabt hätte, ich jedenfalls nicht versäumt haben würde, die ebenso wichtigen Thatsachen, dass:

- die gemischten fettaromatischen Ketone (Acetophenon etc.) nur ein Oxim,
- die Aldehyde dagegen wiederum zwei Oxime liefern,

in gleicher Weise mit in die Discussion zu ziehen.

Mit Bezugnahme auf den Schlusspassus meiner Abhandlung, in welchem noch einmal ausdrücklich betont wird, dass eine stereochemische Hypothese zur Erklärung der besprochenen Isomerieerscheinungen in der Benzilgruppe durchaus unnöthig ist, äussern sich sodann auf S. 3268 Auwers und Meyer in einigen allgemeinen Bemerkungen über „die zur Zeit in der Chemie zur Verwendung gelangenden stereochemischen Formeln.“ Was sie in dieser Hinsicht von den

„mancherlei Bedenken, zu denen diese Formeln noch Anlass bieten“,
und von der Thatsache,

„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“,
sagen, repräsentirt jedenfalls die wohlwollendste und im günstigsten Lichte dargestellte Form, in der man überhaupt, ohne der Wahrheit direct Abbruch zu thun, zur Zeit über diese Hypothese von der Stereochemie des Stickstoffs eine

Kritik abgeben kann. — Offenbar haben sich Auwers und Meyer zu diesem Zugeständnisse von der nicht ganz in Abrede zu stellenden Unzulänglichkeit ihrer stereochemischen Theorie in der Hoffnung entschlossen, dadurch meinen präcis gegen ihre Hypothese gerichteten zahlreichen Einwänden die Spitze abbrechen zu können, ohne auf dieselben im Einzelnen Rede stehen zu müssen; und das weitere freiwillige Geständniss:

„dass sich z. B. für die Thatsache, dass aus der beständigen Modifikation des Monoxims in der Kälte bei weiterem Oximiren gerade die am wenigsten beständige Form des Benzildioxims entsteht, vorläufig auf Grund der räumlichen Vorstellungen eine Erklärung nicht beibringen lässt“,

geht so leicht und gleichgültig über diesen wichtigen Punkt hinweg, dass es den Eindruck macht, als ob diese Thatsache nur von untergeordneter Bedeutung wäre und als ob nicht mit diesem Zugeständnisse geradezu die Unbrauchbarkeit dieser stereochemischen Hypothese wenigstens zur Erklärung dieser Erscheinungen ausgesprochen wäre. Um das Letztere eingehender nachzuweisen, nehme ich zur Vermeidung von Wiederholungen gleich noch den folgenden Absatz aus der Erwiderung von Auwers und Meyer hinzu, der seinem Inhalte nach mit dem soeben Erörterten in nächstem Zusammenhange steht und wörtlich folgendermassen lautet:

„Man bedenke jedoch, dass stereochemische Formeln im Allgemeinen, — und ganz besonders im vorliegenden Falle von uns, — erst dann aufgestellt worden sind, nachdem zahlreiche mühevollen 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.“

Wie aus meinen früheren Aeusserungen bekannt ist, bin ich der Letzte, der daran denken würde, die zahlreichen mühevollen und schliesslich doch lohnenden Untersuchungen über die sogenannten Benziloxime zu unterschätzen, welche unsere Wissenschaft Auwers und Meyer verdankt; allein was die Interpretation dieser Versuche, soweit sie einen Nachweis für die verschiedene Constitution zunächst der beiden

6 Claus: Zur Kenntniss d. Oxime u. d. sog. Stereochemie.

sogenannten Benzilmonoxime zu gewinnen anstreben und in dieser Hinsicht von negativem Erfolge begleitet waren, anbetrifft, so kann ich mich der von Auwers und Meyer in dem vorstehend citirten Satze ausgesprochenen Auffassung durchaus nicht anschliessen. Denn um diese in dem bezeichneten Sinne negativen Resultate zu verstehen und zu erklären, braucht man noch lange nicht anzunehmen, „sie wiesen darauf hin, dass Structurverschiedenheiten überhaupt nicht bestehen“, sondern der Grund, weshalb für die beiden isomeren Monohydroxylaminderivate des Benzils die meisten ihrer Reactionen nicht einen verschiedenen Verlauf nehmen, sondern die gleichen Umsetzungs-, resp. Zersetzungs-Produkte entstehen lassen, ist in viel natürlicherer Weise einmal in dem Umstande zu erblicken, dass die Eine der isomeren Verbindungen ungemein unbeständig ist und ausserordentlich leicht, auf den geringsten Anstoss hin, in die Andere übergeht, so dass wohl, wenn nicht in den meisten, so doch jedenfalls in vielen Reactionen das erhaltene Resultat gar nicht der unbeständigen Isomeren als solcher zugeschrieben werden darf: Dann aber stehen sich doch nach den von mir abgeleiteten Structurformeln die beiden sogenannten Benzilmonoxime in ihrer Constitution, vor Allem was die Construction des Kohlenstoffkernes und die Vertheilung des Stickstoff- und Sauerstoff-Gehaltes auf denselben betrifft, einander so nahe, dass man sich unter Berücksichtigung der für das Benzil bekannten Eigenschaften fragen muss, was den eigentlich aus den, den beiden folgenden Formeln:

entsprechenden Verbindungen z. B. bei der Zersetzung mit Wasser Anderes, als aus beiden in ganz gleicher Weise, unter Theilnahme von einem Molekül Wasser an der Reaction, Benzil und Hydroxylamin entstehen soll oder erwartet werden kann? Beruht ja doch der ganze Unterschied der beiden Structurformeln, soweit er für diese Umsetzung mit Wasser in Betracht kommt, nur in der verschiedenen

Stellung des Hydroxylwasserstoffatoms, ob es an dem einen oder an dem andern Sauerstoffatom angelagert ist, da für die Entstehung, ebenso wie für die Erklärung der Entstehung von Benzil die einfache oder doppelte Bindung der beiden mittleren Kohlenstoffatome durchaus gleichgültig erscheinen muss, umsomehr als nach dem heutigen Stand unserer Kenntnisse jedenfalls die beiden folgenden Formeln:

für das Benzil gleich berechtigt sind.

Allein so schlimm, wie es Auwers und Meyer dargestellt haben, steht es in der That gar nicht um den auf Reactionsverschiedenheiten gegründeten Nachweis dafür, dass den beiden sogenannten Benzilmonoximen verschiedene Constitution zuzuerkennen ist; und es sind namentlich zwei chemische Thatsachen, und zwar ebenfalls gerade durch die Untersuchungen von Auwers und Meyer festgestellte, welche in dieser Hinsicht von Ausschlag gebender Bedeutung sind: Thatsachen, die ich übrigens auch schon in meiner vorigen Abhandlung speciell und deutlich genug in den Vordergrund gestellt zu haben glaubte! Das ist einmal das verschiedene Verhalten der beiden Monohydroxylamin-derivate des Benzils bei ihrer Umsetzung mit einem zweiten Molekül Hydroxylamin und zweitens der charakteristische Umschlag in den gegenseitigen Schmelzpunktsbeziehungen, wie er sich beim Vergleich der beiden sogenannten Monoxime selbst und andererseits beim Vergleiche ihrer entsprechenden Aetherderivate in überraschender Weise herausstellt.

In der ersteren Hinsicht ist es nicht, wie Auwers und Meyer (S. 3268 unten) glauben, die chemische Thatsache, dass die beiden Monohydroxylamin-derivate ihre weitere Umsetzungsfähigkeit mit Hydroxylamin nicht unter den gleichen Umständen bethätigen, welche ich als die wichtigste hingestellt und der ich den Hauptwerth beigelegt habe, sondern, wenn ich diese Thatsache, die Auwers und Meyer als einen

„Unterschied des Grades und nicht der Art, der sehr wohl durch die Verschiedenheit der räumlichen Configuration bedingt sein kann“

bezeichnen, natürlich auch erwähnt und des Näheren besprochen habe, so habe ich doch im unmittelbaren Anschlusse daran (siehe meine Abh. S. 317) die Thatsache, dass aus dem unbeständigen sogenannten α -Monoxim das beständigere, aus dem beständigen sogenannten γ -Monoxim dagegen das äusserst unbeständige Dihydroxylaminderivat entsteht, hervorgehoben und sodann dieser „hervorragend wichtigen Erscheinung“, wie ich sie S. 317 meiner Abhandlung ausdrücklich bezeichne, nicht weniger als die drei ganzen folgenden Seiten gewidmet, um im Einzelnen auszuführen, dass diese Thatsache auf Grund räumlicher Vorstellungen nicht nur nicht erklärt, sondern dass sie überhaupt mit derartigen Vorstellungen gar nicht in Einklang gebracht werden kann. Offenbar ist mir diese Ausführung in vollem Maasse gelungen, sonst würden Auwers und Meyer nicht so kurz und mit dem ihnen abgezwungenen Bekenntniss, dass sie hier „vorläufig“ von ihren räumlichen Vorstellungen im Stiche gelassen würden, hinweggegangen sein: Aber wie dem gegenüber auf derselben Seite unten, eigentlich noch in derselben Gedankenfolge, Auwers und Meyer die Behauptung aufstellen können:

„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 und nicht der Art etc. etc.“

das vermag ich nicht zu verstehen. Ja man könnte fast zu dem unheimlichen Gedanken verführt werden, meine geschätzten Heidelberger Collegen hätten mir ihre Widerlegung geflissentlich leicht machen wollen, wenn man ihre weiteren Aufstellungen liest, die thatsächlich folgendermassen lauten:

„Im Uebrigen (d. h. also ausser ihrer mehr oder weniger leichten Umsetzung mit Hydroxylamin) sind beide Ver-

bindungen, soweit sie bis jetzt untersucht sind, in allen Stücken völlig gleich.“

- 1) „Beide lösen sich mit gleicher Leichtigkeit in verdünntem Alkali, und zwar beide mit gelber Farbe.“
- 2) „Die Alkalisalze beider Körper sind in concentrirter Lauge schwer löslich.“
- 3) „Beide werden mit gleicher Leichtigkeit methylirt, benzylirt und in Säureester übergeführt.“
- 4) „Die Säureester von beiden regeneriren bei gleicher Behandlung in derselben Weise die Oxime.“
- 5) „Die völlige Gleichartigkeit der Bildungsweise beider Körper und des Zerfalls bei Spaltungsversuchen braucht kaum noch besonders hervorgehoben zu werden.“

Abgesehen davon, dass die Characteristik der in diesen Sätzen zusammengefassten Thatsachen nicht durchweg ganz richtig, wenigstens sicher nicht vollständig gegeben ist, muss man sich zunächst fragen, was soll damit denn eigentlich hier bewiesen werden? Ist es wirklich ein Beweis, ja auch nur ein Anzeichen dafür, dass zwei empirisch gleich zusammengesetzte Verbindungen structuridentisch sein müssen, wenn sie beide in verdünnten Alkalien mit gleicher Leichtigkeit löslich sind, auch wenn sie sich beide mit gelber Farbe lösen und wenn die Alkalisalze beider durch concentrirte Lauge ausgesalzen werden? Und wenn sie beide gleich leicht Methyl-, Benzyl- etc. Aether, und Acetyl-, Benzoyl- etc. Ester bilden und aus letzteren beide bei gleicher Behandlung in derselben Weise wieder unverändert regenerirt werden? Wird das nicht Alles ganz genau ebenso auch für die beiden, den von mir entwickelten Formeln:

entsprechenden, structurverschiedenen Verbindungen passen können oder vielmehr zutreffen müssen? Ja, wenn man, und damit komme ich auf die oben nur berührte zweite chemische Thatsache zurück, hinzunimmt, dass der Uebergang der beiden sogenannten Benzilmonoxime in ihre Aether und Ester thatsächlich nicht gleichartig, wenn auch

etwa gleich leicht erfolgt, sondern dass die höher schmelzende sogenannte α -Verbindung Aether und Ester bildet, die durchweg niedriger schmelzen, als die entsprechenden Aether und Ester der niedriger schmelzenden γ -Verbindung: Ich sage, wenn man diese von Meyer und Auwers nicht berücksichtigte Thatsache mit in Betracht zieht, muss dann nicht gerade die Auffassung, welche die beiden Verbindungen in der Art, wie es meine oben aufgeführten Formeln thun, als structurverschieden anspricht, als die wahrscheinlichere und berechtigtere erscheinen? — Nicht anders verhält es sich auch mit dem letzten der oben citirten, von Auwers und Meyer gegen mich geltend gemachten Sätze: Zunächst ist auch hier die Ausdrucksweise von der

„völligen Gleichartigkeit der Bildungsweise beider Körper“ nicht ganz correct, insofern gerade von Auwers und Meyer nachgewiesen ist, dass unter bestimmten Umständen nur die eine, unter den entgegengesetzten (Temperatur-)Verhältnissen nur die andere isomere Verbindung gebildet wird; aber auch ganz abgesehen von dieser Ungenauigkeit: Was kann die Thatsache der völligen Gleichheit der Bildungsweise zweier Isomeren und des Zerfalles derselben bei Spaltungsversuchen für die Structuridentität derselben beweisen? Kennen wir nicht Dutzende und Aberdutzende, ja geradezu ungezählte Reactionen der Sulfonirung, Nitrirung etc., bei denen unter den gleichen Versuchsbedingungen zwei und auch wohl mehr Isomere erhalten werden, die auch in ihrem Zerfall bei der Spaltung unter gleichen Umständen und in derselben Weise wieder genau zu den gleichen Produkten führen, und an deren verschiedener Structur bekanntlich kein Chemiker zweifelt? Warum sollte dem gegenüber nun gerade in diesem Falle der Beweis für eine zunächst rein hypothetische Schlussfolgerung aus einer Thatsache hergeleitet werden können, von der wir aus Hunderten von bekannten Fällen auf das genaueste wissen, dass ihr eine derartige Beweiskraft nicht zuerkannt werden darf? — Sollte es wirklich später einmal gelingen, die Structuridentität für die sogenannten Benzilmonoxime zu beweisen; — die hier von Auwers und Meyer in ihrer Entgegnung gegen meine Ausführungen zu diesem Zwecke hervorgebrachten Gründe

werden dabei keine andere, als eine durchaus nebensächliche, untergeordnete Rolle spielen können. Und soweit man annehmen muss, dass aus ihnen die wesentliche Grundlage dieser ganzen Hypothese von der Stereochemie des Stickstoffes bestanden hat, ist es wirklich zu bedauern, dass nicht durch früheres energisches kritisches Vorgehen gegen dieselbe einem guten Theile der durch sie hervorgerufenen Aufregungen in unserer Wissenschaft vorgebeugt worden ist! —

Es folgen nun in der Erwiderung von Auwers und Meyer von S. 3269 an allgemeine Bemerkungen, welche speciell gegen die Auffassung des sogenannten γ -Benzilmonoxims als Nitrosostilbenalkohol gerichtet und eigentlich mehr subjectiver Natur sind. Bevor ich auf die Erörterungen dieser Punkte hier näher eingehe, will ich vorausschicken, dass sich ausser der von mir für die sogenannten Benziloxime entwickelten Theorie auch noch andere Anschauungen zur Erklärung der Verschiedenheit der isomeren Oxime auf structurchemischer Basis geltend machen lassen, wie ja z. B. in der höchst beachtenswerthen Theorie unseres jungen italienischen Fachgenossen Minunni¹⁾ bereits nicht ohne Erfolg eine solche hervorgetreten ist. Aufrichtig gestanden war es mir bei Abfassung und Veröffentlichung meines neulichen Aufsatzes in erster Linie weniger darum zu thun, eine neue Theorie über die Structurbeziehungen der Benzilhydroxylamin-derivate aufzustellen und zu verfechten, als vielmehr darum, den kritischen Kampf gegen die Hypothese von der sogenannten Stereoisomerie der isomeren Oxime zu eröffnen und in lebhafteren Gang zu bringen. Allein um in diesen Kampf gegen die Stereochemie des Stickstoffes mit Erfolg eintreten zu können, war es nöthig, mit einer bestimmten fertigen structurchemischen Auffassung der Isomerieerscheinungen wenigstens einer Classe von Oximen vorzugehen, um der seitens der Vertreter der Stickstoffstereochemie von vorneherein aufgestellten und immer wieder vorgeschobenen Behauptung, ihre Hypothese sei zur Erklärung dieser Isomerien allein fähig und unentbehrlich, thatsächlich den Boden zu entziehen.

¹⁾ Gazz. Chim. Ital. 21, 113.

Wenn ich mich bei dieser Gelegenheit betreffs meiner Ansicht über die Bedeutung äussern soll, welche den aus stereographischen Betrachtungen sich ableitenden räumlichen Vorstellungen in unserer Wissenschaft gegenwärtig im Allgemeinen beizumessen ist, so muss ich mich vor Allem ausdrücklich gegen die Voraussetzung verwahren, als ob ich derartige Anschauungen überhaupt unterschätzte. Allein es ist für die Anwendung derselben von der höchsten Wichtigkeit, wohl zu unterscheiden, ob sie zur Erklärung rein physikalischer Erscheinungen dienen, oder ob sie auch die Grundlage zur Ableitung und Interpretation ausgesprochen chemischer, sich durch verschiedene, und zwar nicht nur verschiedengradige, sondern auch verschiedenartige Reactionsfähigkeit documentirender, Eigenschaften bilden sollen. Während in ersterer Beziehung, namentlich bei dem Kapitel von den optisch verschiedenen Modificationen der Glieder bestimmter Körperklassen heute wohl kein Chemiker auf die elegante Erklärungsweise durch räumliche Vorstellungen verzichten möchte, obgleich selbst bei dieser so engen Begrenzung des Gebietes die uns bislang bekannten Thatsachen noch lange nicht mit den aus diesen räumlichen Begriffen sich nothwendig folgernden Consequenzen gleichen Schritt zu halten vermögen: steht es in jeder Richtung wesentlich anders, sobald Unterschiede zweifellos chemischer Natur — und nur, wenn das der Fall ist, hat die Bezeichnung „Stereochemie“ logischer Weise Berechtigung — bei durchaus gleicher Strukturbeziehung der atomistischen Bestandtheile einzig und allein aus deren räumlichen Beziehungen hergeleitet werden sollen. In diesem Falle handelt es sich, wie ich auch schon früher¹⁾ angedeutet habe, um eine Auffassung, die geradezu einen Bruch mit dem ganzen Begriff von der chemischen Thätigkeit der Materie bedeutet, wie er sich in den letzten 3 Jahrzehnten allmählich entwickelt und in der heutigen Structurtheorie — das wird man gewiss nicht in Abrede stellen können — einen wissenschaftlich berechtigten und ebenso streng wissenschaftlichen

¹⁾ Dies. Journ. [2] 42, 266.

Ausdruck gefunden hat. Nun sei dem gegenüber allerdings ohne Weiteres zugegeben, dass auch ich in dieser heutigen Structurchemie bei weitem nicht die unverbesserbare Darstellung der absoluten Wahrheit erblicke; aber soweit man sie auch von der letzteren noch entfernt erachten mag, — unbestreitbar liegt in unserer Structurtheorie die logisch berechnete Zusammenfassung einer derartigen Summe von thatsächlicher chemischer Erkenntniss vor, dass man, um sich ihrer bisher sicheren und zuverlässigen Führung zu entschlagen, mit Recht schon ein weitgehendes und vielseitiges Material an exacten, gründlich durchgeführten, zweifellos festgestellten und überzeugend beweisenden Forschungen verlangen kann und verlangen muss! Das aber ist es gerade, was die Bestrebungen, welche zu Gunsten von stereochemischen Theorien in der oben präcisirten Bedeutung der Bezeichnung angestellt worden sind, bis auf den heutigen Tag sämmtlich als schwerer Vorwurf trifft: dass sie die neue Theorie als unabweisbar und als unwiderleglich bewiesen hinstellen auf Grund vereinzelter, im Verhältniss zu der Masse des entgegenstehenden Materiales geradezu dürftig erscheinender, vor Allem aber zum Theile noch nicht einmal genau, sicher und vollständig studirter Beobachtungen!

Ohne die in Bezug auf das Gesagte besonders charakteristischen Wandlungen, welche offenbar gerade aus eben diesem Grunde manchen dieser Beobachtungen, resp. der aus ihnen abstrahirten Auffassung, erwachsen sind, hier im Einzelnen weiter zu berühren, wird man die Anwendung der Stereochemie als einer in ihrer Berechtigung nachgewiesenen Theorie in unserer Wissenschaft mindestens für übereilt und verfrüht bezeichnen müssen; und in diesem Sinne habe ich es für eine sehr wichtige Aufgabe, mit deren Inangriffnahme nicht länger zu zögern war, gehalten, zunächst die für die Benziloxime so bestimmt ausgesprochene Behauptung:

„Es sei nachgewiesen, dass diese Verbindungen gleiche Structur besitzen, und die Isomerie derselben könnte daher — wenigstens bei dem heutigen Standpunkte der

14 Claus: Zur Kenntniss d. Oxime u. d. sog. Stereochemie.

theoretischen Chemie — nur auf stereochemischem Wege zu erklären versucht werden¹⁾.“

in deutlicher, nicht misszuverstehender Weise auf ihren wahren Werth zurückzuführen.

Wie schon oben bemerkt, habe ich gegenüber dem Nachweis, dass die isomeren Hydroxylaminderivate des Benzils nicht als structuridentisch aufzufassen sind, auf die eingehendere Begründung der von mir zur Erklärung dieser Isomerieerscheinungen aufgestellten Structurformeln den geringeren Nachdruck gelegt; um so weniger möchte ich aber gerade deshalb jetzt irgend eine derjenigen Bemerkungen ohne Widerlegung lassen, mit denen Auwers und Meyer der Auffassung des sogenannten γ -Benzilmonoximes als Nitrosostilbenalkohol haben entgeggetreten wollen.

Dem ersten Einwand, den Auwers und Meyer machen, indem sie meinen:

„Dass ein derartiger Alkohol mit Hydroxylamin nach der Gleichung:

reagiren soll, schiene ihnen nichts weniger als „vollkommen einfach und natürlich, da ja gerade der Carbonyl- und der Hydroxyl-Sauerstoff durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Hydroxylamin ausgezeichnet sind.“

ist schon in meiner ersten Abhandlung wohl genügend entgegengetreten, indem dort (S. 330) ausdrücklich hervorgehoben ist, dass bis jetzt noch kein ähnliches Nitrosocarbinol bekannt ist und ein Grund, warum ein solches unfähig sein soll, mit Hydroxylamin zu reagiren, nicht wohl einzusehen ist, auch nicht in dem Umstand liegt, dass der

¹⁾ Diese Worte sind dem letzten Satze der Auwers-Meyer'schen Entgegnung entnommen, mit dem dieselben ihre Erwiderung schliessen; und dieser Schlusspassus muss um so mehr befremden, als Auwers und Meyer mir auf alle die Einwürfe, in denen ich ihnen verschiedentlich (v. S. 319, 320, 328, 324, 325) nachgewiesen habe, wie sich ihre stereochemischen Formeln in ihren eigenen Consequenzen selbst widerlegen, eine jede Antwort schuldig geblieben sind.

Carbonylsauerstoff in der bekannten, charakteristischen Weise mit Hydroxylamin reagirt. Wenn aber einmal anzunehmen ist, dass eine Reaction zwischen einem solchen Nitrosoalkohol und Hydroxylamin erfolgen kann, dann kann, meiner Ansicht nach, keine andere „einfacher und natürlicher“ erscheinen, als diejenige, welcher von mir in der oben angeführten, von Auwers und Meyer citirten Gleichung Ausdruck gegeben ist.

Auch die zweite Bemerkung von Auwers und Meyer: „Nicht minder merkwürdig sei die Annahme, dass eine derartige Nitrosoverbindung beständiger sein solle, als der entsprechende Isonitrosokörper, das Oxim.“

kann doch weiter keinen Anspruch machen, als höchstens den einer subjectiven Ansicht. Und wenn diese Ansicht von der geringen Beständigkeit der Nitrosoverbindungen mit den bekannten Arbeiten V. Meyer's, auf die er hinweist, auch vollkommen in Einklang steht, so kann sie andererseits in der hier ausgesprochenen Allgemeinheit ebenso bestimmt nicht mehr anerkannt werden, seitdem man die zahlreichen interessanten Untersuchungen von Willgerodt kennt, nach denen Nitrosoverbindungen nicht nur existiren, sondern sogar als recht beständige Verbindungen erscheinen, die durchaus nicht die ihnen von Auwers und Meyer so bestimmt zugeschriebene Neigung, in Isonitrosoverbindungen überzugehen, besitzen. In ganz gleicher Weise ist die von Auwers und Meyer an diese Bemerkung über die Nitrosoverbindungen angeknüpfte Exemplification auf die Oxime von Ketonen „als im Allgemeinen recht beständige Substanzen, die nur unter dem Einflusse energisch wirkender Agentien molekulare Umlagerungen erleiden“ — eine logisch durchaus unberechtigte. Denn abgesehen davon, dass ja gerade über die Frage noch gestritten wird, ob die beständigen Oxime die Isonitrosogruppe (HO.N) mit ihren beiden Stickstoffvalenzen an den Carbonylkohlenstoff gebunden, und nicht — wie z. B. nach Minunni's Hypothese — in anderer Bindungsweise enthalten, handelt es sich hier bei dem sogenannten α -Benzilmonoxim, für welches auch ich den Isonitrosorest annehme, um die Beziehung dieses

Restes zu der ihm benachbarten Carbonylgruppe, also zu einer Gruppe, wie eine solche in den zum Vergleiche herangezogenen Oximen von Ketonen gar nicht enthalten ist.

„Vor allem aber“, sagen Auwers und Meyer S. 3270, „steht die Claus'sche Formel des γ -Benzilmonoxims im schärfsten Widerspruch mit der Thatsache, dass der Benziläther dieses Oxims sich glatt bildet, wenn man in der Kälte α -Benzylhydroxylamin auf Benzil einwirken lässt.“

Wenn sie aber zum Nachweise dieser Behauptung fortfahren:

„Und den einzigen, naturgemässen Ausdruck der obigen Reaction bietet die Gleichung:

so ist das Letztere eben nicht richtig; vielmehr haben Auwers und Meyer dabei ausser Acht gelassen, dass für das Benzil auch noch mit einer anderen Constitutionsformel, nämlich der Formel:

zu rechnen ist. Mit Zugrundelegung dieser Formel aber stellt sich die Umsetzung in der ersten Phase nach dem folgenden Schema dar:

und wenn nun Auwers und Meyer in dem Vorgange, dass nicht die rechts geschriebene Gruppe als einheitlicher Rest mit den zwei Stickstoffvalenzen sich so, wie es die Pfeile andeuten, als Ganzes einerseits mit dem Carbonylkohlenstoff, andererseits mit dem Sauerstoff verbindet, sondern, unter Zerfall in zwei einwerthige Reste, einestheils als Nitrosogruppe an den Kohlenstoff tritt, andernteils als Benzylrest den

Sauerstoff sättigt — ich sage, wenn Auwers und Meyer in der Entstehung der Verbindung von der Constitution:

auch nach dieser Auffassung noch eine Annahme erblicken wollen, mit der „man synthetischen Beweisen überhaupt jede Bedeutung absprechen würde“ — dann hätten sie consequenter Weise schon lange auf jede Bedeutung synthetischer Beweise verzichtet haben müssen. Denn, um aus der grossen Anzahl von hieher passenden Beispielen nur ein möglichst einfaches und naheliegendes auszuwählen: Hätte man nicht z. B. zu demselben Schluss betreffs der Unzuverlässigkeit synthetischer Beweise auch schon gelangen müssen, als man fand, dass beim Nitrosiren des Phenols nicht eine andere, sondern dieselbe Substanz entsteht, welche durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Chinon gebildet wird? —

Auf Grund ihrer, in den vorstehenden Erörterungen, wie ich hoffe, genügend und überzeugend widerlegten Anschauungen gelangen dann schliesslich Auwers und Meyer zu dem Einwurf, dass, wenn einem der beiden Benzilmonoxime die Formel eines Nitrosoalkohols gegeben werden sollte, dieses nur die α -Verbindung sein könnte; und sie fügen hinzu, dass dann aber diese Hypothese gerade den Zweck verfehlen würde, zu welchem sie von mir ersonnen worden sei.

Dazu muss ich bemerken: Es ist ganz richtig, dass ich für das beständige Monohydroxylaminderivat des Benzils zu der Auffassung eines Nitrosoalkoholes wesentlich dadurch geführt bin, dass ich nach einer Erklärung für die Thatsache suchte, dass aus ihm das ganz unbeständige Dihydroxylaminderivat, dagegen aus dem unbeständigen α -Monoxim das beständige α -Dioxim entsteht. Diese Thatsache, die nach meiner Theorie vollkommen erklärt wird, halte ich gegenüber dem Mangel an sonstigen prägnanten chemischen Unterschieden, welche für die isomeren Benziloxime festgestellt sind, für so wichtig, dass eine jede Theorie, die für sie keine genügende Erklärung bietet, unzu-

reichend erscheinen muss: Von der stereochemischen Anschauung haben Auwers und Meyer selbst ausdrücklich zugestanden, dass dieselbe vorläufig eine Erklärung für diese Thatsache beizubringen nicht gestattet!

Obleich Auwers und Meyer S. 3271 erklären, auf meine Auffassung der sogenannten Benzildioxime näher einzugehen, erscheine ihnen unnöthig, da die Formeln derselben auf die der Monoxime begründet seien und „mit diesen von selbst dahinfleien“, fügen sie doch hinzu:

„Es darf indessen beiläufig daran erinnert werden, dass nach unseren Versuchen aus allen drei Dioximen bei gewöhnlicher Temperatur und unter den gleichen Versuchsbedingungen dasselbe Oxydationsprodukt entsteht, während nach der Claus'schen Hypothese dieser Körper aus drei Verbindungen von gänzlich verschiedener Constitution unter völliger Verschiebung der Bindungen hervorgehen würde!“

Offenbar sind hier die auffallenden Ausdrücke „gänzlich verschiedene Constitution“ und „völlige Verschiebung der Bindungen“ gewählt, um den Eindruck nahezulegen, als ob diese Entstehung desselben Oxydationsproduktes aus den drei Isomeren mit den von mir für dieselben entwickelten Constitutionsformeln im Widerspruche stände, und nicht vielmehr in denselben seinen höchst einfachen und natürlichen Ausdruck fände. Nach meiner Auffassung, welche für die drei Dihydroxylamin-Derivate des Benzils die folgenden drei Constitutionsformeln entwickelt:

beruht der Unterschied der drei Isomeren einmal darin, dass die vier zweiten Valenzen, mit denen die zwei mittleren Kohlenstoffatome und die zwei Stickstoffatome, ausser ihrer einfachen Verkettung, an dem Zusammenhalt des Stammkernes theilhaftig sind, in ihnen in verschiedener Weise ihrer Ausgleichung finden, und zweitens, wenigstens für die γ -Verbindung im Gegensatze zur α - und β -Verbindung

noch darin, dass die zwei Wasserstoffatome, die aus den Hydroxylaminmolekülen herrühren, verschieden gebunden sind. Nun bei der Oxydation, die in der Wegnahme dieser Wasserstoffatome besteht, fällt also dieser zweite Unterschied für das entstehende Produkt von selbst weg, und indem weiter die zwei Sauerstoffatome sich gegenseitig binden und damit den Sechsering $C_2N_2O_2$ schliessen, wird für die oben erwähnten vier zweiten Valenzen die Bedingung erfüllt, unter der sie sich zu einer centralen Bindung vereinigen können. Dieses muss selbstverständlich immer nur in der nämlichen einzig möglichen Form erfolgen, einerlei wie vorher diese vier Valenzen gebunden waren, und so ergibt sich denn von selbst der Schluss, dass die Unterschiede in der Constitution der drei sogenannten Benzildioxime, wie sie die von mir entwickelten, oben citirten Formeln ausdrücken, für das bei der Oxydation entstehende Produkt absolut nicht zur Geltung kommen können, und dass dieses also für alle drei Isomere das nämliche, entsprechend der folgenden Formel, sein muss:

Wie man sieht, basirt diese Auffassung, welche für die drei isomeren Dioxime trotz ihrer „gänzlich verschiedenen Constitution“ zu demselben Oxydationsprodukt führt, genau auf dem gleichen Principe, nach welchem sich auch die vollkommen analoge, nur einen Fünfering statt des Sechseringes enthaltende, Constitutionsformel¹⁾:

für das einzige Benzildioximanhydrid, das Diphenyl-Furazan, ableitet. — Wie weit es berechtigt ist, die beschriebenen, die Bildung dieser Verbindungen bedingenden Vorgänge als

¹⁾ Dieses Journ. [2] 44, 335.

eine „völlige Verschiebung der Bindungen“ zu bezeichnen, möge zunächst unbesprochen bleiben. —

In den vorstehenden Erörterungen glaube ich keinen der von Auwers und Meyer in ihrer Entgegnung gegen mich vorgebrachten Punkte unbeantwortet resp. unwiderlegt gelassen zu haben. Um so mehr aber, denke ich, kann ich mich über ihre, auch noch einmal am Schlusse ihrer Entgegnung wiederholte, Versicherung:

„Nach alledem müssten sie den Claus'schen Versuch, die Isomerie der Benziloxime structurchemisch zu erklären, für gescheitert bezeichnen“

ohne weitere Bemerkung hinwegsetzen. — Denn wenn wirklich gegen diesen meinen Versuch, um ihn scheitern zu machen, Nichts weiter vorgebracht werden kann, als Das, was Auwers und Meyer vorgebracht haben, dann werde ich mit dem Erfolge zufrieden sein können.

Freiburg, i/B. 17. November¹⁾ 1891.

Mittheilungen aus dem chemischen Institute der Universität Kiel.

12. Ueber Pyridin- und Piperidinbasen der β -Reihe;

von

C. Stoehr.

Die Basen der β -Reihe waren bisher von allen Pyridinbasen am schwersten zugänglich und aus diesem Grunde auch am wenigsten untersucht. Ihre Bildung konnte zwar vielfach beobachtet werden, doch stets waren es nur geringe Mengen, die sich erhalten liessen, namentlich als Zersetzungsprodukte von Alkaloiden, so das β -Methylpyridin aus Strychnin²⁾, aus Brucin³⁾ und wahrscheinlich auch aus Veratrin⁴⁾, das β -Aethylpyridin

¹⁾ Die vorstehende, bereits am 19. November bei der Redaction eingelaufene Abhandlung musste in Folge des Setzerstreiks leider eine Verzögerung um 4 Wochen in ihrer Drucklegung erleiden.

²⁾ Stoehr, Ber. **20**, (1887), 810 u. 2727; dies. Journ. [2] **42**, 399. — Loebisch u. Malfatti, Monatshefte **9**, 632.

³⁾ Berend u. Stoehr, dies. Journ. [2] **42**, 419.

⁴⁾ F. B. Ahrens, Ber. **23**, (1890), 2706.