Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CXXXVIII. Ueber Stereoisomerie und die sogen. stereochemische Isomerie;

von

Ad. Claus.

Man wird es kaum nöthig haben, sich mit allen Details der Controverse, zu welcher die Hantzsch-V. Meyer'sche Theorie der sogen. Stereochemie des Stickstoffs in den letzten Jahren Veranlassung gewesen ist, im Einzelnen vertraut zu machen, vielmehr wird schon ein ganz allgemeiner Einblick in die ziemlich umfangreiche Literatur genügen, um die Ueberzeugung zu gewinnen, dass sich dieser Streit in seiner wissenschaftlichen Bedeutung entfernt nicht auf die Frage nach der Natur und nach den Isomerieverhältnissen der Oxime und ebenso wenig auf das Gebiet stereometrischer Betrachtungen beschränkt, sondern dass er ein viel weiter gehendes Interesse in Anspruch nimmt, insofern er direct in die wichtigste Grundlage unserer heutigen chemischen Begriffe und Anschauungen eingreift.

Freilich ist die bei der Einführung einer jeden sterischen Betrachtung in die Chemie zunächst liegende Frage:

in wie weit man den verschiedenen räumlichen Beziehungen, welche in bestimmt constituirten Molekülen für einzelne Bestandtheile ohne Aenderung ihrer structurchemischen Bindungsbeziehungen möglich erscheinen, eventuell einen Einfluss auf die Eigenschaften derartiger stereometrisch isomerer Modificationen einzuräumen hat,

einer präzisen und principiellen Erörterung um ihrer selbst willen, so viel mir bekannt, noch niemals unterzogen worden, und wenn auch die ersten Anregungen zu räumlichen Betrachtungen und die ersten Versuche, solche in unsere Wissenschaft einzuführen, aus dem Bedürfniss hervorgingen, für gewisse Isomerieerscheinungen, zu deren Erklärung man die Structurtheorie nicht ausreichend fand, eine andere genügende

Erklärung zu gewinnen, so liess doch die Erkenntniss nicht allzu lange auf sich warten, dass es sich in den beregten Isomeriefällen auch gar nicht um die Verschiedenheit chemischer Eigenschaften, wie sie durch die verschiedene Structur isomerer Moleküle bedingt sind, handelt, sondern um Unterschiede rein physikalischer Natur, deren Interpretation als solche gar nicht zu den Aufgaben der Structurtheorie gehört. Vor Allem hat die zuerst und am besten entwickelte Lehre vom asymmetrischen Kohlenstoffatom, die unzweifelhaft von allen derartigen Theorien die am sichersten fundirte und die am allgemeinsten anerkannte ist, schon allein durch die Bezeichnung: „Optische Isomerie“ für die nach ihr auf stereometrische Verhältnisse zurückgeführte Isomerie, wenn auch genau genommen nur indirect, doch zur Genüge klar ausgedrückt, dass für die chemischen Eigenschaften auch der asymmetrischen Kohlenstoff enthaltenden Verbindungen nur die structurelle Bindung der Bestandtheile maassgebend ist und dass die specielle räumliche Beziehung einzelner derselben — ob nach der einen oder der anderen Richtung — bei der principiellen Entscheidung über die chemischen Functionen und Reactionen nicht¹⁾ mit in Concurrenz tritt. — Aehnlich gestaltet sich die Sachlage auch für die Stereoisomerie durch Ringkohlenstoff²⁾ im Hexamethylenring etc. Auch in diesem Fall handelt es sich, soweit bis jetzt bekannt, z. B. für die verschiedenen Modificationen der Hexahydroterephthalsäure, der Hexahydrophthalsäure, der Tri-Thiomethylen-Derivate etc. nur um physikalische Isomerie, und daher erwächst mit der Aufnahme dieser stereometrischen Anschauungen in unseren Gesichtskreis den bewährten Principien der Structurtheorie in ihrer allgemeinen Bedeutung und Giltigkeit durchaus keine Beschränkung, sondern im Gegentheil eher in gewissem Sinne eine Erweiterung.

Ein durchaus anderer, und zwar im Wesentlichen der entgegengesetzte Standpunkt in dieser, wie gesagt, das eigent-

¹⁾ Wie weit in stereoisomeren Formen eine chemische Eigenschaft betreffs ihres quantitativen Hervortretens beeinflusst erscheinen kann, das ist eine andere, für sich zu erörternde Frage.

²⁾ Siehe dies. Journ. [2] 46, 552.

liche Fundament unserer heutigen structurchemischen Anschauungen treffenden Frage ist zuerst von V. Meyer in seiner ersten, freilich gar schnell wieder „erledigten“, stereochemischen Theorie zur Erklärung der isomeren Benziloxime eingenommen worden und hat dann später offenbar sowohl der Hantzsch-Werner'schen, wie der V. Meyer'schen Theorie von der Stereochemie des Stickstoffs, wenigstens im Anfang gleicher Weise zu Grunde gelegen. — Selbstverständlich kann es nicht meine Absicht sein, auf die historische Entwicklung der Oximfrage, soweit es diese als solche betrifft, hier nochmals im einzelnen zurückzukommen, denn wohl kaum würde mich ein theoretischer Streit über diese Frage an und für sich als den einen Gegner gesehen haben, wenn nicht mit derselben von vorneherein und in geradezu apodiktischer Weise die Hypothese in Verbindung gebracht worden wäre,

„dass chemisch verschiedene Isomere doch zugleich auch structuridentisch sein könnten“.

Wie ich, lediglich um dem Aufkommen einer solchen, ihre eigene Grundlage zerstörenden Lehre entgegenzutreten, und um die aus ihren Consequenzen zweifellos drohenden, heillosen Verwirrungen unserer Wissenschaft zu ersparen, seiner Zeit den Kampf gegen die Vertreter dieser Richtung in der sogenannten Stereochemie aufgenommen habe — so scheint es mir heute geboten, dem merkwürdigen, in seiner Art für den mit der Literatur vertrauten Leser auffallenden Aufsatz kritisch näher zu treten, welcher jüngst¹⁾ in der Chem.-Zeitung unter der Ueberschrift „Grundzüge der Stereochemie“ von Prof. Victor Meyer veröffentlicht worden ist. Denn da es sich in demselben nicht sowohl um die persönlichen Ansichten des Verfassers handelt, sondern vielmehr, wie am Schluss ausdrücklich bemerkt ist, ein „Bild von dem heutigen Standpunkt der Stereochemie“ gegeben sein soll, so wird eine kritische Beleuchtung dieses „Bildes“ um so nothwendiger erscheinen müssen, als dasselbe, wie am Anfang ausdrücklich bemerkt ist, speciell zur Belehrung über die Fortschritte der

¹⁾ Chem. Zeitung 17, Nr. 101 S. 1869.

Wissenschaft für die, solchen Studien ferner stehenden Kreise der technischen Chemiker bestimmt ist.

Dazu kommt noch, dass Victor Meyer in diesem Aufsatz zum Theil durchaus nicht mehr für diejenigen Ansichten eintritt, welche man nach seinen früheren Abhandlungen (ich meine damit nicht seine erste stereochemische Theorie) noch für die von ihm vertretenen halten musste: dass er das Verdienst oder, richtiger gesagt, die Verantwortung für die Theorie von der Stereochemie des Stickstoffs jetzt von sich abzulenken und sie vielmehr allein auf die Schultern von Hantzsch-Werner zu wälzen sucht, dass er, um nur ein Beispiel zu betonen, die für die ganze hier behandelte Frage so wichtige Reaction von der Entstehung chemisch verschiedener Säureamide aus den isomeren Modificationen der aromatischen asymmetrischen Ketoxime und die darauf basirte Configurationsbestimmung jetzt als „weniger durchsichtig und einwandsfrei“ erklärt; und da zu alledem die Frage nach der chemischen Verschiedenheit der isomeren Oximmodificationen auch nicht mit einem Worte erwähnt wird, vielmehr über diesen Gegenstand in der ganzen Darstellung so stillschweigend hinweggegangen ist, als ob niemals und nicht gerade speciell von V. Meyer und Auwers der Nachweis von chemischer Isomerie als maassgebendes Merkmal für die Stereochemie des Stickstoffs verlangt und als ob überhaupt eine solche Frage niemals discutirt wäre, — so dürfte es wohl das angemessenste sein, aus der Oximcontroverse von den gerade dieses Thema betreffenden Stellen die wichtigsten und eclatantesten hier kurz zu recapituliren, einerseits um das in der Chem.-Zeitung gegebene Bild, soweit es die „Errungenschaften“ der Forschungen auf dem Gebiete der Hantzsch-Meyer'schen Stereochemie des Stickstoffs darstellen soll, in seiner wahren Beleuchtung zu zeigen, und andererseits, um dem Leser Gelegenheit zu geben, sich selbst ein eignes Urtheil darüber zu bilden, warum wohl Victor Meyer diese jedenfalls interessanteste und ihrer wissenschaftlichen Bedeutung nach offenbar den Cardinalpunkt des ganzen Oximstreites repräsentirende Episode, wie aus seinem Gedächtniss zu verwischen, so auch möglichst der Kenntnissnahme in den ausgebreiteten Leserkreisen der Chem.-Zeitung vorzuenthalten bestrebt ist. — Ich für meine

Person aber kann entschieden nicht das entfernteste Interesse daran haben, den Antheil, welchen ich an der Entwicklung und Aufklärung dieser theoretischen Auffassungen gehabt habe, verschwiegen zu sehen, und habe noch weniger irgend eine Veranlassung, den Einfluss verdunkeln zu lassen, welchen hauptsächlich meine Beweisführungen für die schliessliche Entscheidung der Streitfrage, besonders was die Wandlungen in den Anschauungen der Gegner anbetrifft, ausgeübt haben.

Mein erstes Eintreten¹⁾ in die Discussion über die Natur der isomeren Oxime datirt aus dem Sommer 1891, also aus einer Zeit, in der sich die Stereochemie des Stickstoffs bereits beider Theorien, sowohl der von Hantzsch-Werner, wie der von Auwers-Meyer aufgestellten, erfreute; und zwar wurde es veranlasst durch die immer wieder in den Vordergrund gestellte Behauptung:

„die Structuridentität sei für die isomeren Benziloxime mit vollster Sicherheit nachgewiesen und doch seien dieselben im echten Sinn chemisch-isomer“.

Meinen in diesem ersten Aufsatz auf das eingehendste begründeten Ausführungen, „dass ein derartiger Beweis für die Structuridentität der genannten Isomeren durchaus nicht vorliege, dass vielmehr die von der Stereochemie gegebenen Interpretationen²⁾ mit den Eigenschaften und den Beziehungen der einzelnen Benziloxime nicht einmal ungezwungen in Uebereinstimmung zu bringen seien, während sich andererseits die Isomerie der Benziloxime — unbeschadet der Uebereinstimmung der einzelnen Isomeren in ihren Entstehungs- und Zersetzungs-Reactionen — sehr wohl auf verschiedene Structur zurückführen und durch verschiedene Structurformeln zum Ausdruck bringen lasse“, folgte eine Erwiderung³⁾ von Auwers und V. Meyer, in welcher diese Chemiker über alle die Einwände, welche ich gegen ihre stereochemischen Interpretationen und besonders gegen deren Consequenzen mit ihren inneren Unwahrscheinlichkeiten erhoben hatte, einfach mit der Bemerkung hinweggehen⁴⁾:

¹⁾ Dies. Journ. [2] 44, 313.

²⁾ Das. S. 317 ff.

³⁾ Ber. 24, 3267.

⁴⁾ Das. S. 3268.

„Man verkenne durchaus nicht, dass die zur Zeit in der Chemie zur Verwendung gelangenden stereochemischen Formeln noch zu manchem Bedenken Anlass bieten und dass man nicht immer in der Lage ist, mit ihrer Hülfe schon jetzt alle genetischen Beziehungen der in Frage kommenden Verbindungen in befriedigender Weise zu erklären!“

zum Schluss aber doch die alte Behauptung wiederholen:

„Sie betrachteten als wesentliches Ergebniss ihrer Untersuchungen den Nachweis, dass diese Verbindungen gleiche Structur besitzen. Die Isomerie derselben könne daher nur auf stereochemischem Wege zu erklären versucht werden.“

Wesentlich durch diese, gering gesagt, leichte Art, sich über die Consequenzen einer vorgefassten Meinung hinwegzusetzen und die gegen dieselben sich erhebenden Bedenken einfach zu ignoriren, sah ich mich veranlasst, in meiner zweiten Abhandlung¹⁾ über die Oxime auf eine nähere Besprechung der vorher²⁾ nur andeutungsweise erwähnten Consequenzen einzugehen, zu denen die Annahme von der stereochemischen Isomerie der Benziloxime nothwendig für die Structurlehre führen muss. Bei dieser zunächst allgemeinen Betrachtung über die Bedeutung, welche der Anwendung von räumlichen Vorstellungen in unserer Wissenschaft überhaupt beizumessen ist, wurde vor Allem betont, dass es dafür von der höchsten Wichtigkeit ist, wohl zu unterscheiden, ob es sich um rein physikalische Erscheinungen, oder um ausgesprochen chemische Reactionen handelt. So werthvoll und elegant zur Erklärung der sogenannten physikalischen, speciell der optischen Isomerieerscheinungen die van't Hoff-Le Bel'sche Theorie der Stereoisomerie Jedermann erscheinen müsse und in der That auch allgemein gelte, — so wenig könne man das Gleiche von dem Versuch sagen, auch den Unterschied von, ihren chemischen Eigenschaften nach verschiedenen Isomeren nur aus den differenten räumlichen Beziehungen einzelner Bestandtheile der ihrer Structur nach identischen Moleküle erklären zu wollen. „Denn damit wäre direct und geradezu der Bruch mit dem ganzen Begriff von der chemischen Thätigkeit der Materie

¹⁾ Dies. Journ. [2] 45, 1.

²⁾ Das. 44, 324.

ausgesprochen, wie dieser Begriff in den letzten drei Jahrzehnten allmählich sich entwickelt und in der Structurtheorie seinen berechtigten, streng wissenschaftlichen Ausdruck erhalten hat.“ — „In dieser Structurtheorie liegt aber“ — so schliesse ich diese Erörterung — „unbestreitbar die logisch berechtigte Zusammenfassung einer derartigen Summe von thatsächlicher chemischer Erkenntniss vor, dass diejenigen Bestrebungen ein schwerer Vorwurf trifft, welche die stereochemische Theorie, auch soweit sie sich mit der Structurlehre in Widerspruch setzt, als unabweisbar und als unwiderleglich bewiesen hinstellen auf Grund von vereinzelt, im Verhältniss zur Masse des entgegenstehenden Materials geradezu dürftig erscheinenden, vor Allem aber noch nicht einmal genau, sicher und vollständig studirten Beobachtungen.“

Auf diesen Vorwurf — und um jeder Möglichkeit einer etwaigen Verschiebung der eigentlichen Streitfrage vorzubeugen, sei hier nochmals ausdrücklich hervorgehoben, dass dieser Vorwurf ausschliesslich und allein nur denjenigen Bestrebungen gilt, welche „Structuridentität“ und „im echten Sinn chemische Isomerie“ mit einander in Einklang bringen wollen, d. h. welche auch bei Isomeren von principiell verschiedenartigen Reactionsfähigkeiten Structurgleichheit, wie sie die Stereoisomerie voraussetzt, für möglich erklären, — auf diesen Vorwurf haben die Vertreter der Theorie von der Stereochemie des Stickstoffs direct niemals geantwortet und ebenso wenig ist von ihnen überhaupt die demselben zu Grunde liegende Frage im Zusammenhang und als solche für sich diskutirt worden. Es sind daher eigentlich nur gelegentliche Bemerkungen in den verschiedenen Veröffentlichungen über isomere Oxime u. a., auf die ich mich angewiesen sehe, um die Wirkungen und Erfolge meiner, unentwegt an allen Entwicklungsphasen und Wandlungen der bezeichneten stereochemischen Richtung geübten, Kritik zu constatiren.

Dass von Auwers und V. Meyer die Ansicht, Isomere von gleicher chemischer Structur könnten doch zugleich auch in echtem Sinne chemisch verschieden sein, von vorneherein ohne weitere Bedenken aus ihren Beobachtungen über die isomeren Benziloxime gefolgert und ange-

nommen ist, bedarf eigentlich wohl keines besonderen Nachweises mehr, das findet sich in allen den verschiedenen Abhandlungen¹⁾ über diesen Gegenstand aus den Jahren 1888 und 1889 wiederholt präzise und ganz unzweideutig ausgesprochen. — Und wenn allerdings damals zunächst zum Beweis für die echt chemische Isomerie der Benziloxime nur die eine Thatsache angeführt ist, „dass die isomeren Oxime auch isomere Esterarten liefern und dass aus diesen durch Verseifen in der Kälte wieder die ursprünglichen Isomeren erhalten werden,“ eine Thatsache, deren Beweiskraft in diesem Sinne man schon damals ebenso hätte in Zweifel ziehen können, wie sie heute wohl selbst von V. Meyer nicht mehr aufrecht erhalten werden kann²⁾, so ist doch — abgesehen davon, dass bald nachher auch andere, die chemische Verschiedenheit gewisser isomerer Oxime unzweifelhaft beweisende Reactionen nachgewiesen worden sind, — an den citirten Stellen jedenfalls im Princip von Auwers und V. Meyer die Vereinbarkeit von chemischer Verschiedenheit mit Structurgleichheit deutlich und klar als unabweisliche und wichtigste Grundlage ihrer stereochemischen Theorie anerkannt worden. Dass andererseits die angezogenen Citate aus der Periode entnommen sind, in welcher die Isomerie der Benziloxime noch durch die sogenannte „erweiterte Stereochemie des Kohlenstoffs“ erklärt werden sollte, in welcher also die erste Auwers-V. Meyer'sche Theorie der Oxime noch existirte, — ist für den hier verfolgten Zweck ohne jeden Belang: Denn ohne an den Principien und den Grundsätzen dieser ersten Theorie als solchen sonst irgend etwas zu ändern, setzt sowohl die Hantzsch-Werner'sche³⁾, wie die Auwers-Meyer'sche⁴⁾ neue Theorie von der Stereochemie des Stickstoffs nur die sterischen Beziehungen des Stickstoffs an Stelle der des Kohlenstoffs, und speciell der Begriff der „stereochemischen Isomerie in dem oben gedeuteten Sinn“ erschien offenbar bei diesem Theorienwechsel so feststehend und so selbstverständlich, dass von ihm dabei zunächst so gut wie gar nicht die Rede ist

¹⁾ Z. B. Ber. 21, 790, 815, 3514; 22, 538, 567, 707. — Vergl. auch K. Auwers, Habilitationsschrift, 1890, S. 79 u. 120.

²⁾ Siehe weiter unten.

³⁾ Ber. 23, 11 ff. Vergl. auch das. S. 600 ff. ⁴⁾ Das. S. 2404 ff.

und daher aus diesem Theil der Literatur auch schwerlich ein darauf bezüglicher präciser Ausdruck angeführt werden könnte.

Im Uebrigen scheint Hantzsch von vorneherein auf das consequente Einhalten bestimmter Principien überhaupt und eines bestimmten Principis in der hier discutirten Frage im besonderen wenig Gewicht gelegt und sich darob kaum Sorge gemacht zu haben. Denn so lange es ihm passt, erkennt er den Auwers-V. Meyer'schen Grundsatz an, „dass die isomeren Oxime trotz ihrer Structurgleichheit im echten Sinn chemisch verschieden sind,“ und obgleich gerade er (Hantzsch) an einer ganzen Reihe von Beispielen für die Oxime der asymmetrischen aromatischen Ketone nachgewiesen hat, dass die isomeren Formen derselben sich zu verschiedenen Säureamiden von zweifellos verschiedener Structur umlagern, sagt er z. B. in einer gegen mich gerichteten Entgegnung wörtlich¹⁾:

„dass diese Oxime, welche nach Claus ganz abweichende Structur besitzen, zufolge aller Beobachtungen in allen Punkten wie structuridentische Verbindungen, d. i. nicht principiell sondern nur graduell verschieden reagiren.“

Noch deutlicher aber und vielleicht unmittelbarer hat sich dieser vollständige Mangel an Consequenz und Logik in den Hantzsch'schen stereochemischen Anschauungen schon vorher gezeigt bei Gelegenheit der von Hantzsch und Kraft²⁾ veröffentlichten Mittheilung „Ueber das Auftreten von Stereoisomerie bei nicht oximartigen Stickstoffverbindungen.“ — Hier ist geradezu gesagt³⁾:

„Die auch äusserlich sehr ähnlichen Produkte vom Schmelzpunkt 132° und 90° sind in Folge der Identität ihrer chemischen Reactionen structuridentische, d. h. raumisomere Hydrazone.“

und zugleich wird die morphologische (?!) Uebereinstimmung der beiden Isomeren als sprechender Beleg hingestellt

„für die Stereoformeln, denen zu Folge die beiden Körper einander sehr ähnlich sein müssen.“

Diesen stereochemischen Entwicklungen, die hier wohl keines weiteren Commentars bedürfen, traten Auwers und

¹⁾ Ber. 25, 1696.

²⁾ Das. 24, 3511 ff.

³⁾ Das. S. 3527.

V. Meyer energisch in einem besonderen Aufsatz¹⁾ entgegen, in welchem sie damals noch — das war Ende December 1891, also kurz vor dem Erscheinen meiner zweiten oben citirten Abhandlung — klar und in unzweideutiger Weise es als ein selbstverständliches Postulat ihrer Theorie anerkannten:

„zuerst müsse nachgewiesen sein, dass chemische, und nicht physikalische Isomerie vorliegt, ehe dieselbe auf stereochemische Ursachen zurückzuführen sei!“

Dieser deutlich hier wohl zum letzten Mal von Auwers und V. Meyer ausgesprochenen Ansicht gegenüber hatte ich in meinen nächsten Veröffentlichungen²⁾ wiederholt Gelegenheit, im Einzelnen auszuführen, dass irgend ein nachgewiesener oder nachweisbarer Grund zur Annahme dieser, allen unseren sonstigen chemischen Anschauungen direct widersprechenden Hypothese nicht existirt, dass und in welcher Weise in allen den Fällen, in denen es sich um isomere Oxime mit wirklich chemisch verschiedenen Eigenschaften handelt, diese letzteren sich auch auf die Verschiedenheit in der Structur dieser isomeren Oxime zurückführen lassen, und namentlich dass, resp. wie die Entstehung von notorisch structurisomeren Säureamiden³⁾ als Umlagerungsprodukten aus den isomeren Oximformen desselben asymmetrischen aromatischen Ketons nur auf Grund von Structurverschiedenheit dieser isomeren Oximformen in einfacher Weise abzuleiten ist; während es sich allein in solchen Fällen, in denen die isomeren Formen nicht in ihren chemischen Reactionsfähigkeiten Unterschiede zeigen, sondern nur in ihren physikalischen Eigenschaften oder in den physikalischen Eigenschaften ihrer Derivate Abweichungen erkennen lassen, um Stereoisomerie handeln kann. — Konnte daneben andererseits⁴⁾ die oben angeführte Abfertigung, welche Auwers und V. Meyer den von Hantzsch entwickelten Auffassungen zu Theil werden liessen, schon als ein lehrreiches Beispiel benutzt werden, um zu zeigen, wie wenig man selbst unter den Hauptvertretern der Stickstoffstereochemie über den Begriff der sogenannten stereochemischen Isomerie mit sich einig und

¹⁾ Ber. 25, 4226.

²⁾ Dies. Journ. [2] 45, 380 ff. u. 46, 34 ff. u. 546.

³⁾ Das. 45, 386; vergl. auch das. 47, 150.

⁴⁾ Das. 45, 395.

klar war; so trat diese letztere Thatsache in geradezu über-
raschender Weise und noch viel prägnanter ziemlich genau
ein Jahr später in Erscheinung bei Gelegenheit der Veröffent-
lichung einer zweiten Mittheilung¹⁾ aus dem Hantzsch'schen
Laboratorium „Ueber Stereoisomerie bei asymmetrischen Hy-
drazonen.“

In dieser Publication schickt Hantzsch in einem beson-
deren einleitenden Artikel zunächst betreffs seiner ersten Ver-
öffentlichung voraus:

*„Die zu Gunsten seiner Auffassung sprechenden Erscheinungen
seien allerdings damals noch nicht sehr zahlreich gewesen,
so dass Auwers und V. Meyer mit Recht bemerken konnten,
die Stereoisomerie dieser Substanzen sei noch nicht über allem
Zweifel erhaben.“*

und fährt dann fort:

*„Durch directe Fortführung der Versuche habe aber Hr.
B. Overton den sicheren Beweis für die Stereoisomerie
der betreffenden Hydrazone geliefert.“*

Sieht man sich näher nach diesem „sicheren Beweis“ um,
so lässt sich zunächst in dem allgemeinen Artikel Hantzsch's
in Betreff der von Auwers und V. Meyer zur Feststellung
von stereochemischer Isomerie verlangten Nachweise keine
weitere Angabe finden als S. 10 der Ausspruch:

*„Insbesondere verhalten sich die Isomeren chemisch fast völlig
gleichartig;“*

während sich aus der Experimentaluntersuchung Overton's²⁾
beim Durchstudiren der ausführlichen Beschreibung auf das
klarste die Thatsache ergibt:

*dass für die isomeren Formen der beschriebenen Hydrazone
auch nicht der geringste Unterschied in ihrem chemischen
Verhalten aufgefunden werden konnte.*

Und wie gestaltet sich nun gegenüber diesem Thatbestand
die Ansicht, resp. die Stellungnahme von Auwers und V. Meyer?

Sie können sich nicht genug beeilen, um in einer beson-
deren, dem Aufsatz Hantzsch's direct angehängten Nach-
schrift³⁾ zu erklären:

¹⁾ Ber. 26, 9.

²⁾ Das. S. 18 ff.

³⁾ Das. S. 16.

„dass sie, wie schon früher mitgetheilt, ihre Auffassung der Oxime auch auf die analogen Hydrazone übertragen.“

und anstatt diesem, unter den beschriebenen Umständen gewiss mehr als unerwarteten, nach allem Vorausgehenden eigentlich unbegreiflichen Ausspruch irgend ein Wort der Aufklärung hinzuzufügen, scheint V. Meyer unverkennbar ein grösseres Gewicht darauf zu legen, „die Schreibweise für die Formeln der Hydrazone schärfer zu präcisiren.“

Wenn in der Kritik¹⁾, welche ich diesem für die Stickstoffstereochemie so ausserordentlich charakteristischen Vorgang unmittelbar folgen liess, das von V. Meyer dabei eingeschlagene Verfahren als eine verdeckte Abschwenkung aus seiner bis dahin in der Oximfrage eingenommenen Position bezeichnet ist, so hätte die Richtigkeit dieser Beurtheilung keine bessere und schlagendere Bestätigung erhalten können, als sie V. Meyer selbst durch seine neueste Darstellung der „Grundzüge der Stereochemie“ in der Chemiker-Zeitung geboten hat; denn hier ist, namentlich soweit es sich um die Stereochemie stickstoffhaltiger Verbindungen handelt, die früher von Auwers und V. Meyer so energisch vertretene Grundlage ihrer stereochemischen Theorie:

„wonach chemische Isomerie die unbedingte Voraussetzung von stereochemischer Isomerie sein sollte,“

mit keinem Worte mehr erwähnt; diese Hypothese ist von V. Meyer jetzt offenbar und unzweideutig definitiv aufgegeben und damit ist die theoretische Streitfrage, um die es sich für mich überhaupt immer in erster Reihe gehandelt hat,

„ob chemische Verschiedenheit und Structurgleichheit mit einander vereinbar seien,“

ebenso unzweifelhaft zu meinen Gunsten entschieden.

Freilich dass es V. Meyer bei dieser Sachlage fertig gebracht hat, in seinem — wie er in der Einleitung selbst sagt — der Belehrung der technischen Chemiker über die „Fortschritte der Wissenschaft“ gewidmeten Artikel in der Chemiker-Zeitung auch die Entwicklung der Stereochemie des Stickstoffs speciell

¹⁾ Dies. Journ. [2] 47, 268.

und im einzelnen“ darzulegen, ohne dabei den für dieselbe entschieden wichtigsten und in allgemein wissenschaftlicher Beziehung jedenfalls bedeutendsten Fortschritt auch nur mit einer Silbe zu berühren, das ist wohl . . . — doch ich unterlasse hier jede weitere Kritik, denn gerade um sich über diesen Punkt unvoreingenommen ein Urtheil selbst bilden zu können, dazu sollte ja dieser historische Rückblick dem Leser Veranlassung und das nöthige Material an die Hand geben.

Dagegen darf nicht unterlassen werden zu betrachten, wie nun nach dieser neuesten Wandlung seiner theoretischen Anschauungen V. Meyer sich mit den alten experimentellen, so oft constatirten Beobachtungen und Erfahrungen in Betreff der Unterschiede abzufinden sucht, welche die isomeren Formen bestimmter Oximklassen in ihren chemischen Eigenschaften zeigen.

Was in dieser Hinsicht zunächst die noch von der ersten Auwers-V. Meyer'schen stereochemischen Theorie hervorgehobene Thatsache anbetrifft, dass die isomeren Formen der Benziloxime auch wieder isomere Ester liefern etc., so habe ich schon oben darauf hingewiesen, dass diese Erscheinung an und für sich so ohne Weiteres doch nicht als ein Beweis für „in echtem Sinne chemische Isomerie“ anzusehen ist, und dass auch V. Meyer nach seinen neueren Aeusserungen wohl nicht mehr dieser Meinung sein dürfte. Denn wenn er gelegentlich seines Artikels in der Chemiker-Zeitung von den drei optisch isomeren Milchsäuren wörtlich sagt:

„Ausser dieser Verschiedenheit im optischen Verhalten der drei Säuren beobachtet man bei ihren Salzen gewisse Differenzen in Bezug auf Krystallform, Löslichkeit und Krystallwassergehalt; irgendwelcher Unterschied in ihrem chemischen Verhalten besteht nicht.“

so hat er damit das verschiedene Verhalten, welches die entsprechenden Salze der einzelnen isomeren Milchsäureformen in ihrer Krystallform etc. zeigen, ausdrücklich zu dem chemischen Verhalten der Milchsäure in Gegensatz gesetzt und selbstverständlich wird er das Nämliche auch für die Ester, und auch für die Ester stereoisomerer Oximformen gelten lassen müssen, so lange es sich dabei nur um bestimmte Unter-

schiede im Schmelzpunkt etc. handelt. — Im Uebrigen, wenn man einmal annimmt, dass die Verschiedenheit der isomeren Oxime allein durch die räumliche Beziehung des OH-Restes bedingt sei, dann lässt sich nicht einsehen, — wenigstens nicht ohne weitere Hypothesen, — warum nicht in den Salzen und in den Estern für den ONa-, OK- oder OCH_3 -Rest dieselbe Möglichkeit zweier räumlicher Beziehungen natürlich mit correspondirender Verschiedenheit der Eigenschaften geblieben sein sollte? — Bei der Ueberführung zweier stereoisomerer Formen in Ester z. B. würde demnach der Vorgang der Esterbildung in principiell chemischem Sinn für beide als durchaus der nämliche erscheinen: Er könnte in Rücksicht auf die verschiedene physikalische Beschaffenheit der beiden Isomeren verschieden leicht für dieselben verlaufen, und — sofern bei der Ausführung des Processes Umlagerung der einen in die andere Form vermieden wird — würde er auch zu verschiedenen Produkten führen. Aber diese stereoisomeren Esterformen werden doch wieder nur in dem gleichen Sinn von einander verschieden zu erwarten sein, in welchem auch die isomeren Formen der Muttersubstanz zu einander Verschiedenheit zeigen. — Mit dieser Voraussetzung stimmen jedoch — wie ich das gleich in meiner ersten Abhandlung als Einwurf gegen die Stereoisomerie der Benziloxime betont habe — die über das Verhalten der isomeren Benziloxime gemachten Erfahrungen durchaus nicht überein. Die Schmelzpunktsbeziehungen z. B., welche die isomeren Oximmodifikationen selbst zu einander zeigen, finden sich in den entsprechenden, ihnen zugehörigen und aus ihnen dargestellten isomeren Estern nicht in correspondirender Weise wieder, sondern im Gegentheil, aus dem isomeren Oxim mit dem höheren Schmelzpunkt wird allemal ein Ester erhalten, welcher niedriger schmilzt, als der Schmelzpunkt des isomeren Esters liegt, der seine Entstehung aus dem niedriger schmelzenden der isomeren Oxime herleitet. — Wie weit dieser letzteren Thatsache neben den anderen Gründen Gewicht beizulegen ist bei Entscheidung der Frage, ob die Isomerie der Benziloxime überhaupt als Stereoisomerie aufgefasst und erklärt werden kann, mag zunächst unerörtert bleiben, es genügt zuvörderst, die Sachlage selbst soweit klargelegt zu haben.

Wichtiger muss es dagegen jedenfalls für den hier verfolgten Zweck erscheinen, den Isomeriebeziehungen der Aldoxime näher zu treten und insbesondere die neuesten von V. Meyer denselben gegebene Deutung etwas genauer in Betracht zu ziehen. — Bisher galt es wohl allgemein als eine durch die experimentellen Daten festgestellte Thatsache, dass von den beiden isomeren Modificationen, in welchen bestimmte Aldoxime dargestellt werden können, jedesmal die eine, meist sehr leicht, unter Abgabe von Wasser in Nitril übergeht, während die andere als solche dieser Reaction nicht fähig ist. Als Beleg, dass dieser Meinung offenbar auch die Anhänger der Hantzsch-Werner'schen Stickstoffstereochemie waren, führe ich aus einer der neuesten experimentellen Arbeiten „Ueber die Configuration von Aldoximen“ von Dollfus den folgenden Ausspruch¹⁾ wörtlich an:

„ . . . die syn-Configuration, die als solche allein in Nitril und Wasser zerfällt.“

Und so viel ich weiss, hat früher auch V. Meyer immer diese Auffassung getheilt, wenigstens hat er ihr bislang, auch als sie von mir²⁾ noch exacter ausgesprochen war, niemals widersprochen. — Erst in seiner neuesten, die „wesentlichsten Ergebnisse der stereochemischen Forschung, soweit sie als einigermassen gesichert angesehen werden dürfen,“ zusammenfassenden Abhandlung in der Chemiker-Zeitung³⁾ scheint V. Meyer die bisherige Auffassung nicht mehr für genügend „gesichert“ zu halten, denn mit den Worten:

„Aldoxime können durch Wasserentziehung in Nitrile verwandelt werden. Diese Reaction vollzieht sich bei stereoisomeren Aldoximen mit sehr ungleicher Leichtigkeit.“

will er offenbar für die Reactionsfähigkeit der isomeren Aldoxime jeden principiellen chemischen Unterschied in Abrede stellen und die Verschiedenheit der beiden Modificationen nur auf ein mehr oder weniger leichtes Eintreten der für beide Isomere als solche möglichen Wasserabspaltung zurückführen.⁴⁾ — Irgend eine experimentelle Thatsache zur

¹⁾ Ber. 25, 1914.

²⁾ Dies. Journ. [2] 46, 556.

³⁾ A. a. O. S. 1875.

⁴⁾ Vergl. dies. Journ. [2] 46, 555.

Motivierung dieser neuen Anschauung ist von V. Meyer ebenso wenig angegeben worden, wie eine solche überhaupt zu erwarten sein dürfte, — und so kann es sich denn wohl nur darum gehandelt haben, den von mir geltend gemachten Einwurf betreffs der ausgesprochen chemischen Verschiedenheit in den Eigenschaften der isomeren Aldoxime zu umgehen und dadurch event. für die letzteren die Möglichkeit der Stereoisomerie zu retten.

Uebrigens wird sich diese neue von V. Meyer ausgesprochene Auffassung auf experimentellem Weg direct wohl kaum einem Versuch zu seiner Widerlegung ausgesetzt sehen, denn für alle Fälle, in denen bis jetzt aus beiden isomeren Modificationen — aus der einen leicht, aus der andern schwerer und erst durch Erhitzen — das Nitril dargestellt werden konnte, oder etwa in Zukunft noch dargestellt werden sollte, wird es sich ebenso wenig beweisen lassen, dass dabei die scheinbar schwerer sich zersetzende Modification zuerst in die andere Modification übergegangen ist, wie umgekehrt, dass eine solche Umlagerung vor dem Zerfall in Wasser und Nitril nicht stattgefunden habe. — Solange sich aber bezüglich der isomeren Aldoxim-Modificationen überhaupt noch die Ansicht verfechten lässt, dass die Fähigkeit unter Wasserabspaltung in Nitril überzugehen beiden als solchen, nur nicht in gleichem, sondern in verschiedenem Grad zukomme, — solange wird sich auch gegen die Zurückführung dieser nur graduellen Verschiedenheit auf Stereoisomerie nichts Entscheidendes einwenden lassen.

Wesentlich anders verhält sich dagegen die Sachlage für die Oxime der asymmetrischen aromatischen Ketone.

Diese Oxime werden in zwei isomeren Modificationen erhalten, die sich nicht nur durch ihre physikalischen Eigenschaften und durch den verschiedenen Grad ihrer Reactionsfähigkeit unterscheiden, sondern die sich in ausgesprochen chemischem Sinn verschieden verhalten, insofern aus ihnen unter dem Einfluss derselben Reagentien zwei verschiedene, und zwar zweifellos strukturverschiedene Säureamide als isomere Umlagerungsprodukte erzeugt werden. So lagert sich z. B. von den beiden Oximformen, welche das p-Tolyl-phenyl-Keton bildet, die eine zu p-Toluy-l-anilid, die andere dagegen zu Benzoyl-p-toluid um. — Hat man versucht, die Isomerie auch dieser Oxime trotzdem als Stereoisomerie zu erklären,

so heisst das in der That nichts anderes, als die altbewährten Grundprincipien unserer Wissenschaft aufgeben. Denn nach dieser stereometrischen Auffassung würde es nicht mehr von der structurellen Bindung, überhaupt nicht mehr von der chemischen Beziehung der näheren Bestandtheile einer Verbindung bedingt sein, ob dieselbe bei einer bestimmten Reaction entweder ein Derivat der p-Toluylsäure und des Anilins, oder ein solches der Benzoësäure und des p-Toluidins liefert, sondern nach dieser neuen Hypothese würde ein und dieselbe Verbindung als solche beide Arten von Derivaten zu bilden vermögen, und es würde nur von dem Zufall der räumlichen Lage eines chemisch in derselben Bindung befindlichen Bestandtheiles abhängen sollen, ob bei derselben Reaction aus demselben chemischen Molekül das eine Mal das Anilinderivat der p-Toluylsäure, das andere Mal das p-Toluidinderivat der Benzoësäure entsteht. — Lässt sich aber in diesem Falle die Anerkennung der Thatsache, dass die zwei Oximmodificationen durch dieselbe Reaction in zwei chemisch verschiedene isomere Produkte übergeführt werden, wie wir sie sonst nur aus structurverschiedenen Molekülen hervorgehen sehen, durch keine andere Auffassung des Vorgangs umgehen, so muss sich der Gedanke nahe legen, dass schon in diesen Oximmodificationen selbst structurisomere Verbindungen vorliegen, in denen bereits ein Zusammenhang des Oximstickstoffs mit einem der aromatischen Ketonreste, und zwar für die eine Modification mit dem Phenyl-, für die andere mit dem Tolyl-Rest zu constataren ist, entsprechend der Structur des bei der Umlagerung aus ihr entstehenden Säureamids. — Zur Interpretation dieser Anschauung muss man einen Bindungsaustausch zwischen dem betreffenden aromatischen Kern und dem Oximrest annehmen, wie er in den folgenden Structurformeln seinen Ausdruck findet:

giebt: p. ToluyI-Anilid;

giebt: Benzoyl-p-Toluid.

Mit dieser Auffassung¹⁾ ist aber zugleich nicht nur eine einfache Erklärung für die Thatsachen gefunden, dass die Oxime der gemischten fettaromatischen Ketone trotz ihrer asymmetrischen Structur nur in einer Modification existiren und demgemäss auch bei der Umlagerung immer nur das ihnen entsprechende Fettsäure-Anilid entstehen lassen; sondern auch die sogenannte Beckmann'sche Umlagerung kann nach dieser Auffassung¹⁾ durchaus nicht mehr so auffallend erscheinen und ebenso wenig als „keineswegs aufgeklärt“ bezeichnet werden. Denn sie stellt sich z. B. für das Oxim des Methyl-phenyl-Ketons, resp. für das aus demselben durch Phosphorpentachlorid entstehende Chlorid nach dem folgenden Umsetzungsschema dar:

Das heisst: bei der Einwirkung von Wasser auf das Chlorid wird unter Salzsäurebildung nicht einfach das Oxim regenerirt, sondern einerseits die geringe Neigung des Stickstoffs, sich mit Hydroxyl zu verbinden, andererseits das Bestreben des Benzolkerns, wieder die volle Centralbindung zu erhalten, lassen das Molekül Wasser nicht als Wasserstoff und Hydroxyl, sondern als zwei Wasserstoffatome und Sauerstoff zur Wirkung kommen. Während unter Salzsäurebildung das zweite Wasserstoffatom an Stelle des Chlors den Stickstoff in seiner dritten

¹⁾ Dics. Journ. 45, 386 ff. Das. 47, 150.

Valenz sättigt, bindet das Sauerstoffatom den Oximkohlenstoff, löst damit die zweifache Verbindung desselben mit dem Benzolkern ganz auf und ermöglicht so in dem letzteren die Schliessung der vollen Centralbindung.

Allerdings muss mit den im Vorstehenden ausgeführten Betrachtungen für diese Klasse von isomeren Ketoximen die Annahme von Stereoisomerie absolut ausgeschlossen erscheinen und, insofern damit eigentlich die ganze Stereochemie des Stickstoffs überhaupt jede Aussicht auf eine allgemeine Bedeutung einbüsst, ist es wenigstens unter der Voraussetzung, dass es V. Meyer nicht um ein gewissenhaftes Referat zu thun war, — wohl zu verstehen, warum er jede Berührung dieses Themas in seinem Bericht in der Chemiker-Zeitung so geflissentlich vermieden hat. — Im Uebrigen, wenn man liest, dass V. Meyer selbst die Configurationsbestimmung der Ketoxime — und die würde doch eigentlich für die ganze stereochemische Definition der Ketoxime die einzige Grundlage bilden müssen, — jetzt als noch „weniger durchsichtig und einwandsfrei“ wie die der Aldoxime kennzeichnet, und dass er das Wesen der Beckmann'schen Umlagerung für die stereochemischen Begriffe als „noch keineswegs aufgeklärt“ bezeichnet, so dass „alle daraus gezogenen Schlüsse nur unsicherer Natur sind,“ — dann wird man sich doch fragen müssen, welches sind denn nun eigentlich „die Grundlinien seiner Theorie,“ von denen er sagt, dass sie „als einigermaßen gesichert angesehen werden dürften?“

Ueber die anderen Theile von V. Meyer's Artikel „Ueber die Grundzüge der Stereochemie“ in der Chemiker-Zeitung kann ich im Allgemeinen kurz hinweggehen. Es sind nur noch einige Punkte, die hier einer besonderen Beleuchtung bedürfen.

Die unter 1 abgehandelte „Lehre vom asymmetrischen Kohlenstoffatom“ giebt nur allgemein Bekanntes und Anerkanntes wieder.

Im Wesentlichen das Gleiche kann man von der unter 3 besprochenen „Stereoisomerie bei ringförmigen Verbindungen“ sagen, wenn man von dem dort gemachten, geradezu unqualificirbaren Versuch absieht, (S. 1873) das „Entsprechende

in der Isomerie zweier Aethylenverbindungen und der Isomerie der beiden Modificationen der Hexahydroterephthalsäure“ dadurch darzustellen, dass „man sich in den Formeln der letzteren den Ring in die Länge gezogen denkt und die entstehenden Bilder mit den ähnlich gezeichneten(?) Formeln z. B. der Fumar- und Maleinsäure vergleicht, deren doppelte Bindung man auch als eine Art Ring auffassen kann“

Zu was für schiefen Anschauungen und Begriffen derartige Formelspielereien aber führen müssen, wird jeder ohne Weiteres verstehen, wenn er bei etwas genauerer Betrachtung dieser Bilder zu dem Resultat kommt, dass in den beiden, in die Länge gezogenen Ringen der Formeln links jedesmal die Schnittpunkte der gekreuzten Linien und die vier Punkte je ein Kohlenstoffatom bedeuten, in den Formeln rechts dagegen entweder die Schnittpunkte der sich kreuzenden Linien, oder die Punkte Nichts darstellen sollen.

Dass zwischen die beiden Kapitel 1 und 3, welche, wie gesagt, so ziemlich Alles über Stereoisomerie enthalten, was man als allgemein anerkannt bezeichnen kann, versucht ist, sub 2 „die Stereoisomerie bei Aethylenverbindungen,“ die doch auf ganz anderen Voraussetzungen beruht, und von der ich eben einen Blüthentrieb vorgeführt habe, gewissermassen als gleichberechtigt einzuschmuggeln, das ist für die ganze Darstellungsart des Verfassers ausserordentlich charakteristisch. Und in dieser Hinsicht nicht weniger bemerkenswerth ist die auffallende Erscheinung, dass bei den wiederholten Speculationen über die Anhydrid-Bildung zweibasischer Säuren Victor Meyer gerade die zweifellos wichtigste neuere Thatsache zu

erwähnen consequent vergessen hat, nämlich die von A. von Baeyer¹⁾ festgestellte Thatsache:

dass auch von den stereoisomeren Hydrophthalsäuren, sowohl von den cis-, wie von den trans-Formen, die entsprechenden (stereo?) isomeren Anhydride existiren.

Nach dieser Erfahrung ist und bleibt daher für die Fähigkeit eines Moleküls, ein inneres Anhydrid zu bilden, in Betreff der principiellen Frage, ob oder ob nicht, allein und ausschliesslich die chemische Bindungsbeziehung der betreffenden Hydroxylreste der entscheidende Factor; durch Unterschiede in der räumlichen Lagerung, welche für die letzteren dabei event. möglich sind, wird nur ein untergeordneter, das leichtere oder weniger leichte Eintreten der Reaction etc. betreffender Einfluss ausgeübt. Und die von V. Meyer (S. 1874) ausgesprochene Behauptung, die Erscheinung, dass Anhydride nur aus solchen zweibasischen Säuren entstehen, welche die Gruppe:

enthalten, würde „nur durch räumliche Betrachtungen verständlich“ und sei durch die „besonders günstigen Spannungsverhältnisse“ der entstehenden Anhydridringe bedingt, muss doch gegenüber dem Factum, dass auch die Anhydride der trans-Hydrophthalsäuren existiren, recht problematisch erscheinen.

Würde der aus all dem Gesagten sich ergebende Total-eindruck, dass die Stereochemie der Hantzsch-Meyer'schen Richtung gegenwärtig der Hauptsache nach abgewirthschaftet hat, noch einer besonderen Bestätigung bedürfen, so liesse sich eine solche kaum drastischer denken, als sie V. Meyer in dem Schluss seiner Abhandlung selbst gegeben hat, für welchen er nichts Besseres als die neuesten Phantasien Werner's zu finden wusste, um sein „Bild von dem heutigen Standpunkt der Stereochemie“ zur würdigen Vollendung zu bringen.

Freiburg, Anfang April 1894.

¹⁾ Ann. Chem. 269, 161.