

360. A. Hantzsch: Ueber stereochemische Isomerie
asymmetrischer Monoxime.

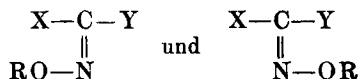
(Eingegangen am 7. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der Freundlichkeit des Hrn. V. Meyer verdanke ich die mir soeben zugegangene Copie einer zur Veröffentlichung bereits abgesandten Notiz von K. Auwers und V. Meyer »über die Oxime halogenisirter Benzophenone«¹⁾. In derselben wird die Existenz isomerer Oxime des Parachlor-Benzophenons mitgetheilt; es werden auch Versuche in Aussicht gestellt, zu entscheiden, ob diese Isomerie nur durch den Eintritt von Halogen, oder aber durch die Asymmetrie des Moleküls veranlasst werde. Die erwähnte Entdeckung ist vom Standpunkte der Stereochemie des Stickstoffs aus mit Freude zu begrüßen; sie veranlasst mich indess gleichzeitig auch zu folgender Mittheilung:

Da die Existenz und der sichere Nachweis zweier verschiedener aber structuridentischer unsymmetrischer Monoxime von der Form $\begin{smallmatrix} X \\ Y \end{smallmatrix} > C = NOH$ eine der stärksten Stützen für die Richtigkeit der Theorie von Werner und mir liefern würde, so habe ich bereits seit geraumer Zeit verschiedene ähnliche Versuche, wie V. Meyer und Auwers, in etwas grösserem Umfang und ebenfalls mit Erfolg ausgeführt.

Meine ursprüngliche Absicht, dieselben erst nach ihrem vollständigen Abschlusse zu veröffentlichen, muss mit Rücksicht auf die erwähnte Notiz aufgegeben werden. Indessen sollen die erhaltenen allgemeineren Resultate für jetzt nur kurz skizzirt, und von dem bereits vorhandenen experimentellen Material nur ein einziger Fall einer derartigen Isomerie etwas ausführlicher besprochen werden; auch möge man aus dem erwähnten Grunde gewisse Lücken bei demselben entschuldigen.

Meine Versuche zeigen zunächst, dass nicht die Anwesenheit von Halogenatomen im Moleküle des Benzophenons, sondern lediglich die Asymmetrie des Moleküls die Ursache der fraglichen Isomerie ist. Auch mehrere halogenfreie asymmetrische Monoxime zeigen dieselbe Isomerie an sich, bezw. in ihren Derivaten, d. i. sie sind stereochemisch isomere Stickstoffverbindungen von den Formeln



Mit Sicherheit ist bisher festgestellt, wie die nachfolgende Notiz zeigen wird, dass zwei isomere Oxime des *p*-Tolylphenylketons

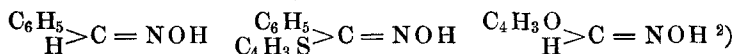
¹⁾ Diese Mittheilung ist fünf Tage vor den meinigen abgesandt worden, und daher bereits im Heft II enthalten.

existiren; mit grösster Wahrscheinlichkeit gilt das gleiche für die Oxime der Phenylglyoxylsäure, und es sind auch gewisse Anzeichen bereits vorhanden, dass auch in der Thiophenreihe, d. i. bei den Oximen des Phenylthiénylketons und der Thiénylglyoxylsäure, ähnliche Erscheinungen auftreten.

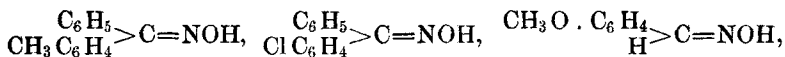
Dadurch verlieren zunächst die Oxime des Benzaldehyds ihre isolirte Stellung; die Existenz dieser angeblichen Structurisomeren ist somit nicht, wie V. Meyer und K. Auwers gelegentlich vermutheten, an die Anwesenheit des beweglichen Aldehydwasserstoffs gebunden; es ist eben dargethan, dass auch Ketoxime dieselbe Isomerie aufweisen. Sodann ist diese Isomerie nunmehr auch vielfach bei solchen Oximen festgestellt worden, welche die den Oximen des Benzils zukommende rotationsfähige Gruppe von zwei einfach und direct gebundenen Kohlenstoffatomen überhaupt nicht enthalten; diese Isomerie kann also unmöglich auf verschiedene Gleichgewichtslagen eines derartigen Systems, sondern nur auf asymmetrische Lagerung der Gruppen in Bezug auf das Stickstoffatom zurückgeführt werden. Damit werden auch die Oxime des Benzils gleich denen des Benzaldehydes — besonders unter Berücksichtigung der in demselben Hefte publicirten exacten Beweise von H. Goldschmidt — sicher ebenfalls nur Glieder der sich rasch vermehrenden Gruppe stereochemisch isomerer Stickstoffverbindungen.

Ebenso bemerkenswerth ist es aber andererseits auch, dass meine Bemühungen, isomere Oxime des Acetophenons und der Brenztraubensäure darzustellen, bisher gänzlich erfolglos geblieben sind. Es dürften also keineswegs alle unsymmetrischen Oxime dieser Isomerie fähig sein. Im Gegentheil sprechen diese Ergebnisse zu Gunsten meiner bereits in meiner letzten Arbeit geäusserten Auffassung, dass bestimmte, wenn auch vorläufig noch unbekannte Lagerungsverhältnisse, d. i. die noch unbekannte räumliche Configuration der an den Stickstoff gebundenen Radicale das Erscheinen und das Fehlen stereochemischer Isomerie bei Stickstoffverbindungen veranlassen ¹⁾.

Günstig für das Auftreten dieser Isomerie wirken in diesem Sinne zufolge der Existenz je zweier Oxime von den Formeln



das Wasserstoffatom und die einwerthigen Radicale des Benzols, Thiophens und Furfurans; ebenso zufolge der Existenz der isomeren Oxime



¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1248 u. f.

²⁾ Letzteres weist allerdings nach A. Werner nur zwei in einander umwandelbare Benzyläther auf

u. s. w., auch das in der Parastellung substituirte Phenyl, und endlich zufolge der Existenz von isomeren Oximen des Benzils, Anisils, Tolils, des Benzoins, der Phenylglyoxylsäure u. s. w. auch die sauerstoffhaltigen Gruppen OH, CO und COOH, sowie zufolge der Existenz isomerer Dioxime von Diketonen, auch die Gruppe CNOH selbst; d. i. stereochemische Isomerie für Oxime erscheint möglich, wenn die zwei an $>C=NOH$ gebundenen Gruppen durch je eines der erwähnten Radicale repräsentirt werden.

Dagegen scheint umgekehrt nach den obigen Beispielen, welche allerdings noch vermehrt werden müssen, das Methyl und wahrscheinlich die Alkoholradicale überhaupt dieser Isomerie in Folge eigenartiger räumlicher Configuration entgegen zu wirken. Es sei daran erinnert, dass jüngst auch Bethmann¹⁾ auf ganz anderem Wege ebenfalls eine unerwartete Wirkung der Methylgruppen (Steigerung der sauren Natur der Bernsteinsäure) entdeckt und auf räumliche Ursachen zurückgeführt hat.

Ich betrachte es, zusammen mit Hrn. Werner, als eine den Urhebern dieser Theorie von der Stereochemie des Stickstoffs nothwendig zufallende Aufgabe, welche wir gern mit den HHrn. Auwers und V. Meyer theilen werden, die Natur der an den Stickstoff gebundenen Radicale in ihrem Einfluss auf das Auftreten stereochemischer Isomerie bei Oximen zu untersuchen. In meiner letzten Mittheilung²⁾ ist dabei auch der naheliegenden Möglichkeit gedacht worden, dass vielleicht auch die Raumerfüllung gewisser Radicale den directen Uebergang der stereochemisch isomeren Oxime in einander hindern, und so die gesonderte Existenz dieser Isomeren bedingen könne. Für die Bezeichnung dieses allerdings noch völlig unbewiesenen Falles ist das von Hrn. Bischoff vorzüglich gewählte Wort der »dynamischen Isomerie« adoptirt worden. Hr. Bischoff bittet mit Bezug hierauf Hrn. Werner und mich, von unserer beabsichtigten Verwerthung seiner Erörterungen vorläufig noch abzusehen³⁾.

Gewiss werden wir uns nicht auf das Arbeitsgebiet Bischoff's begeben; allein auch ohnedem wäre eine Verwerthung seiner Anschauungen schon aus dem Grunde unmöglich, weil die »dynamische Isomerie« vorläufig doch nur ein glücklich gewähltes Wort für eine sehr wohl mögliche, bisher aber doch noch nirgends sicher nachgewiesene Form der Isomerie darstellt; um so mehr, als die bisherigen angeblichen Beispiele für dieselben, die sogen. isomeren Tri-

¹⁾ Zeitschr. f. physikal. Chem. V, 409.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 1243.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 1468.

methylbernsteinsäuren, durch Bischoff selbst¹⁾, sowie durch Auwers²⁾ als Derivate der Glutarsäure erkannt worden sind.

Nachschrift. Auch die damals angekündigten, uns soeben gleichzeitig mit der Correctur zugegangenen äusserst umfangreichen Arbeiten Bischoff's im letzten Hefte der »Berichte« enthalten zwar mehrere Speculationen über die Stereochemie des Stickstoffs, aber keinen einzigen positiv bewiesenen hierher gehörigen Isomeriefall. Und selbst wenn es sich herausstellen sollte, dass die drei verschiedenen Formen des Diphenyl- $\alpha\gamma$ -dimethyl- $\beta\delta$ -diacipiperazins $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} < \begin{smallmatrix} \text{CO} - \text{C}(\text{CH}_3)\text{H} \\ \text{C}(\text{CH}_3)\text{H} - \text{CO} \end{smallmatrix} > \text{N}\text{C}_6\text{H}_5$ wirklich strukturidentisch sind, so würde dann doch in erster Linie an Stereochemie in Bezug auf den Kohlenstoff zu denken sein, da der fragliche Körper zwei asymmetrische Kohlenstoffatome nach Art der Dimethylbernsteinsäuren aufweist. Hier von vornherein ein Beispiel stereochemischer Isomerie des Stickstoffs finden zu wollen, wäre mindestens gewagt, wenn wir nicht die Hypothese selbst vorher aufgestellt hätten. Hr. Bischoff beabsichtigt auch, über Stereochemie der Ammoniakderivate zu arbeiten. Wir bemerken hierzu nur, dass wir bereits vor einem halben Jahre die experimentelle Behandlung dieser Frage nach dem »asymmetrischen« Stickstoffatom angekündigt haben, welche eine nothwendige Consequenz unserer Theorie darstellt.

Zürich, den 4. Juli 1890.

361. A. Hantzsch: Die stereochemisch - isomeren Oxime des *p*-Tolyl - phenylketons.

(Erste Mittheilung.)

[Eingegangen am 7. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.]

Zur Auffindung und Erforschung geometrischer Isomerie bei unsymmetrischen Monoximen schienen im Sinne der vorhergehenden Erörterungen die einfach substituirten Benzphenonoxime besonders geeignete Objecte darzustellen; ich begann diese Untersuchungen mit dem am leichtesten zugänglichen Oxime des *p*-Phenyltolylketons, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$.

Nun hat allerdings vor Kurzem Auwers³⁾ dieselbe Substanz gerade in derselben Absicht untersucht, und es vermag nach ihm das *p*-Tolylphenylketon unter mannigfach abgeänderten Bedingungen nur ein einziges Oxim zu bilden. Allein gerade in gewissen Beobachtungen von

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1468.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 1599.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 399.