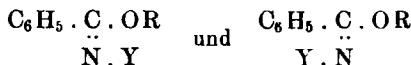


in überwiegender Menge entstandene Substanz unterscheidet sich vom Dibenzoylurethan durch den Mindergehalt eines Moleküls Wasser; Versuche zur Ermittelung ihrer Constitution wurden nicht angestellt.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{13}NO_3$.

Procente: C 73.1, H 4.7, N 5.0
Gef. » 73.3, » 4.9, » 5.0

Dass keine der hier untersuchten Substanzen in Stereoisomeren aufgefunden wurde, dürfte vielleicht ähnlich zu erklären sein, wie der bekannte Umstand, dass viele Oxime nur in einer einzigen Configuration bekannt sind. Von den beiden Configurationn dieser Verbindungen



dürfte die erstere begünstigter, bzw. vielleicht allein beständig sein. Darauf deuten die Verhältnisse bei den in gewisser Hinsicht vergleichbaren Aethylbenzhydroximsäuren¹⁾ $\frac{C_6H_5}{C_2H_5O} > C : N \cdot OH$, von welchen das der Stereoformel $\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C \cdot OC_2H_5 \\ \quad \quad \quad N \cdot OH \end{array}$ entsprechende Isomere die

stabile Atomgruppierung darstellt. Auch könnte es vielleicht damit zusammenhängen, dass die hier behandelten Körper von der Structurformel $\frac{R}{RO} > C : N \cdot Y$ nicht so leicht an der Stelle der Doppelbindung gesprengt werden wie die eigentlichen Anile $\frac{R'}{R''} > C : N \cdot Y$, in denen unter allen Umständen das an Stickstoff gebundene Radical einem Benzol- (bzw. Kohlenwasserstoff-) Rest benachbart sein muss.

Zürich, im März 1893.

178. A. Hantzsch: Notiz über die Chlorhydrate stereoisomerer Aldoxime.

(Eingegangen am 27. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Bekanntlich gehen die salzauren Salze sowohl der Synaldoxime als auch der Antialdoxime durch blosses Wasser in Antialdoxime, durch wässriges Alkalicarbonat oder Ammoniak aber in Synaldoxime über. Dies könnte zu der Meinung verleiten, als ob die beiden Stereoisomeren nicht verschiedene Chlorhydrate, sondern ein und dasselbe Salz erzeugten, welches je nach den Bedingungen entweder in Antialdoxim oder in Synaldoxim verwandelt würde. Diese Auffassung ist indess,

¹⁾ A. Werner, diese Berichte 25, 27.

wie in Folgendem gezeigt werden wird, nicht richtig: Syn- und Anti-aldoxime liefern vielmehr verschiedene, selbständige Chlorhydrate, welche nur deshalb für identisch gehalten wurden, weil sie überaus leicht in einander übergehen. Bei den oben angeführten Reactionen wird also das Synaldoximchlorhydrat durch reines Wasser, das Antialdoximchlorhydrat durch Sodalösung in das Stereoisomere umgelagert, wobei natürlich jedenfalls das Wasser bzw. das Carbonat an dem Umlagerungsprocess selbst theilnimmt.

Die Versuche, welche über die Verschiedenheit oder Identität der Salzsäureadditionsprodukte der stereoisomeren Aldoxime constatiren sollten, und welche ich Hrn. Dr. C. Cramer zu verdanken habe, waren natürlich bei der ölichen Beschaffenheit des Benzantialdoxims nur bei denjenigen substituirten Benzaldoximen mit Sicherheit auszuführen, deren beide Isomere feste Substanzen sind, also bei den Anis-, Cumin- und *p*-Nitrobenzaldoximen.

Wird nun gewöhnliches Anisantialdoxim und Cuminantialdoxim durch Salzsäuregas in ätherischer Lösung in Chlorhydrat verwandelt, und die Fällung nach dem Trocknen mit absolut-ätherischem Ammoniak im Ueberschuss übergossen, so wird aus dem ätherischen Filtrate des gebildeten Chlorammoniums das ursprüngliche Anisantialdoxim vom Schmelzpunkt 61°, bzw. das ursprüngliche Cuminantialdoxim vom Schmelzpunkt 58° regenerirt; wendet man umgekehrt die stereoisomeren Synaldoxime an, so erhält man unter ganz denselben Bedingungen ebenfalls die ursprünglichen Oxime, Anissynaldoxim vom Schmelzpunkt 130° und Cuminsynaldoxim vom Schmelzpunkt 110° zurück. Es bestehen also die gesonderten stereoisomeren Chlorhydrate



welche sich freilich äusserlich und im chemischen Verhalten kaum von einander unterscheiden lassen, und ihre Individualität nur die unveränderte Regenerirung des Oxims, von dem sie sich ableiten, darthun. Die sonst beobachteten Uebergänge der Antialdoxime in die Synaldoxime treten also hier nicht ein, wenn man bei der Abspaltung der Salzsäure aus den Chlorhydraten das Wasser völlig ausschliesst.

Im Uebrigen sind diese Derivate des fünfwerthigen Stickstoffs noch viel labiler, als die des dreierwirthigen Elements, d. i. als die Oxime selbst. Unter sehr geringfügiger Äenderung der Bedingungen tritt nämlich auch hier die Umlagerung ein. Wird beispielsweise das Chlorhydrat des Anisantialdoxims nicht mit viel überschüssigem ätherischen Ammoniak übergossen, wird vielmehr in seine Suspension in absolutem Aether trocknes Ammoniak eingeleitet, so hinterlässt das Filtrat vom Salmiak fast reines Anissynaldoxim; das Cuminsynaldoxim liefert unter denselben Bedingungen umgekehrt hauptsächlich Cuminanti-

aldoxim; endlich wird hierdurch sowohl aus *p*-Nitrobenzalaldoxim als auch aus *p*-Nitrobenzsynaldoxim ein Gemisch der beiden Stereoisomeren erzeugt.

Betreffs der Benzaldoxime wurde mit Sicherheit nur constatirt, dass in Form des Chlorhydrates das Antioxim sehr unbeständig ist; fast in allen Fällen wurde unter den oben angegebenen Umständen das Synoxim gebildet, dem nur bisweilen etwas öliges Antioxim anhaftete.

Die Bedingungen, unter welchen diese Chlorhydrate ohne Umlagerung die ursprünglichen Oxime zurückbilden, wechseln also für jedes Oxim nicht unerheblich, werden also von dessen Constitution ziemlich stark beeinflusst. Die genauere Verfolgung dieser Vorgänge würde vorläufig nur ein untergeordnetes Interesse beanspruchen; es sollte gegenwärtig nur gezeigt werden, dass die Stereoisomerie der Aldoxime auch in ihren Chlorhydraten erhalten bleibt, und dass nur die Leichtigkeit der gegenseitigen Uebergänge hierbei erheblich gesteigert wird.

Der Curiosität halber sei darauf hingewiesen, dass Hr. J. U. Nef¹⁾ gleich den Herren Claus und Minunni die isomeren Oxime für structurverschieden hält, aber wiederum gänzlich andere Formeln als jeder der letztgenannten für diese lsomeren aufstellt, indem er in gewissen Oximen zweiwertigen Kohlenstoff annimmt. Dem Benzsynaldoxim $C_6H_5 \cdot C_2H$ wird die Formel eines »Oxids«, $C_6H_5 \cdot C_2 \cdot NH(OH) \cdot N \cdot OH$

seinem Salzsäure-Additionsproduct die Formel $C_6H_5 \begin{array}{c} H \\ \diagup \\ \diagdown \end{array} C_2 \cdot NH(OH) \begin{array}{c} Cl \\ \diagup \\ \diagdown \end{array}$

zuertheilt, obgleich die letztere Verbindung alle Eigenschaften eines echten salzauren Salzes besitzt, und obgleich die in der ersteren Formel ausgedrückte Anschauung sich nicht einmal auf die isomeren Ketoxime $C_6H_5 \cdot CNOH \cdot C_6H_4X$ übertragen lässt u. s. w. Hierdurch wird nur ein neues Beispiel dafür geliefert, wie verschiedenartige Structurformeln durch Veränderung der Zahl und Richtung von Valenzstrichen auf dem Papiere construirt werden können. Einer Widerlegung bedürfen derartige Anschauungen ebenso wenig, als diejenigen des Hrn. Minunni²⁾ und die bekannten polemischen Elaborate des Hrn. Claus, welche im »Journal für praktische Chemie« periodisch wiederkehren und dessen Seitenzahl nicht unbeträchtlich vermehren³⁾.

Wenn Hr. Claus es allen Ernstes für höchst wahrscheinlich erachtet, dass Fumarsäure und Maleinsäure structurisomer seien, wenn er

¹⁾ Ann. d. Chem. 270, 326.

²⁾ Gazz. chim. 22, 123 u. a. O.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. 45, 387; 46, 40—51; 46, 546—559; 47, 267—273; gegen Minunni selbst: 47, 139—151.

die Annahme von Stereoisomerie bei Aethylenkörpern überhaupt für unberechtigt hält (loc. cit. S. 553), wenn er den Satz durch Fettdruck hervorhebt, »dass die sogen. Stereoisomerie nicht zur Erklärung ausgesprochen chemischer Verschiedenheit dienen kann«, u. a. m., so stellt er sich damit das Zeugniss aus, dass er die reichhaltige, einschlägige Literatur nicht kennt oder nicht anerkennt. Unter diesen Umständen begreift man es natürlich vollkommen, dass er in seinen Artikeln (in welchen unter anderem von meiner »Oximauffassung« und von der »Hinterlassung einer besonderen Raumüberbrückung« die Rede ist), zu dem anscheinend für mich vernichtenden Resultate gelangt, dass »der ganzen Hantzsch'schen Stereochemie des Stickstoffs geradezu der Boden entzogen ist«.

Von den zahlreichen persönlichen Verunglimpfungen, wie sie ebenfalls nur im »Journal für praktische Chemie« zu finden sind, kann natürlich keine Notiz genommen werden.

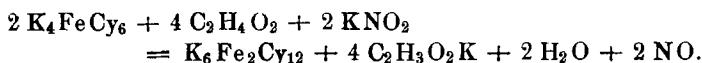
Aber es wäre auch bei dem oben charakterisierten Standpunkte des Hrn. Claus eine sachliche Discussion gegenüber seiner Person ebenso aussichtslos, als gegenüber der Oeffentlichkeit gegenstandslos. Die Stereochemie des Stickstoffs, welche nach Hrn. Claus »den Höhepunkt eines Erfolges längst überschritten hat«, erfreut sich immer allgemeinerer Anerkennung; die gegenteiligen Ansichten des Hrn. Claus sind bisher noch von keinem namhaften Forscher beachtet, seine Auslassungen wohl noch von keinem für ernsthaft genommen worden.

Zürich, im März 1893.

179. Ch. M. van Deventer und B. H. Jürgens: Ueber die Anwendung der Schäffer'schen Nitritreaction auf die Untersuchung des Trinkwassers.

(Eingegangen am 28. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

1. Ueber die Anwendung der Schäffer'schen Reaction zur gasometrischen Bestimmung der salpetrigen Säure in ziemlich concentrirten Lösungen, nebst einigen anderen Anwendungen hat der Eine von uns in einer vorhergehenden Abhandlung schon berichtet¹⁾. Es hat sich dabei ergeben, dass die Einwirkung von Ferrocyanikalium und Essigsäure auf Nitrite in der Kälte glatt verläuft nach dem Schema:



¹⁾ Diese Berichte 26, 589.