

Krystallographische Bestimmungen an den eine neue Art von optischer Isomerie darbietenden Modifikationen des Benzoylmethylhexanonoxims.

Von E. Böcker und P. Kämmerer in Göttingen.

Mit 3 Textfiguren.

Von L. PASTEUR wurden auf Grund seiner klassischen Untersuchungen¹ über den Zusammenhang zwischen der optischen Aktivität von Lösungen und der Form der aus ihnen sich abscheidenden Krystalle in der Hauptsache folgende drei Sätze aufgestellt:

1. Stoffe, die in ihren Lösungen aktiv sind, müssen in gewendeten Formen krystallisieren;
2. die Formen optisch isomerer Stoffe sind enantiomorph;
3. die räumliche Konfiguration der Moleküle solcher Stoffe muß eine gewendete sein.

In der Folge galt dann die durch viele Beispiele bestätigte Regel als feststehend, daß von einer organischen chemischen Verbindung, die ein sogen. asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, drei durch die optische Aktivität ihrer Lösungen sich unterscheidende Isomere existieren: eine rechts drehende, eine gleich stark links drehende und eine optisch inaktive Modifikation. Mit dieser Regel umfaßt man jedoch keineswegs alle Möglichkeiten, die denkbar sind, wenn man die von PASTEUR gewonnenen Resultate in der oben ausgesprochenen allgemeinen Form gelten läßt. Dazu genügt auch nicht, daß man die Regel erweitert auf das Verhalten der Verbindungen mit zwei und mehr Kohlenstoffatomen, deren Valenzen sämtlich durch verschiedene Atomgruppen abgesättigt sind, sowie der Körper, in denen an ein fünfwertiges Stickstoffatom fünf verschiedene kohlenstoffhaltige Radikale gebunden sind².

Der erste Fall, der sich den bisher festgehaltenen Regeln nicht anschloß, ist von O. WALLACH³ bemerkt worden, dem es gelungen ist, für ein Derivat des 1—3-Methylcyklohexanons, das nur ein „asymmetrisches“ Kohlenstoffatom enthält, die Existenz von mehr als drei in ihren optischen Eigenschaften verschiedenen Isomeren nachzuweisen.

Die bei dieser Untersuchung besonders interessierenden krystallographischen Bestimmungen sind von uns im Mineralogischen Institut der Universität ausgeführt worden. Die gewonnenen Daten sollen

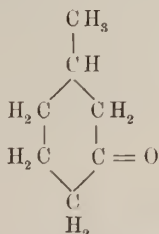
¹ L. PASTEUR, Ann. chim. phys. (3.) 24. 442. 1848. 28. 56. 1850. 31. 67. 1851. 38. 437. 1853. 42. 418. 1854. 49. 5. 50. 178. 1857. — Rech. sur la asymétrie moléculaire des prod. org. nat. Paris 1861. Deutsch, Leipzig 1891.

² LE BEL, Notice sur les travaux scientifiques, Paris 1891. p. 13.

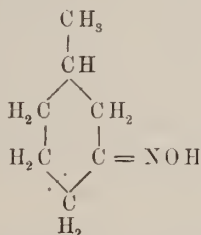
³ O. WALLACH, Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle. 67. Abhandlung. LIEBIG'S Annalen der Chemie, 332. 337. 1904.

hier ausführlicher mitgeteilt werden, als es in der zitierten Abhandlung von O. WALLACH geschehen ist, über dessen Untersuchungen wir zunächst kurz berichten.

Das 1—3-Methyleyklohexanon



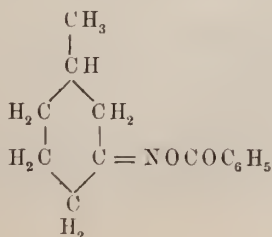
läßt sich aus dem natürlich vorkommenden Pulegon darstellen als eine rechts drehende Flüssigkeit ($[\alpha]_D = +13,38$ bei 15°). Das durch Behandlung mit Hydroxylamin aus ihm gewonnene 1—3-Methyleyklohexanonoxim



ist ein fester Körper, schmilzt bei $43-44^\circ$ und dreht in Lösung die Ebene des polarisierten Lichtes nach links (in Methylalkohol $[\alpha]_D = -42,07$ bei 22°). Die Lösung des Oxims hat also einen optischen Charakter, welcher dem der Ausgangssubstanz entgegengesetzt ist. Dies ist eine Erscheinung, der man in ähnlichen Fällen schon oft begegnete.

Das Oxim selbst in bezug auf seine Krystallform und seine optischen Eigenschaften zu untersuchen, war wegen der ungünstigen Beschaffenheit der Substanz nicht möglich.

Bei der Benzoylierung dieses Oxims, d. h. bei der Ersetzung des Wasserstoffatoms in der Oximgruppe durch das Radikal $-\text{COC}_6\text{H}_5$ erhielt O. WALLACH zwei verschiedene Modifikationen der Verbindung



Chemisch erwiesen sie sich als völlig identisch. Es lagen in ihnen also Ranmisomere vor. Wie zahlreiche Versuche bewiesen, konnte dies seinen Grund nur in dem Vorhandensein des dreiwertigen Stickstoffatoms haben. Man hatte demnach einen Fall von Syn- und Anti-Isomerie vor sich, wie sie bei Oximen in neuerer Zeit häufig beobachtet worden ist. Auffallend war indessen, daß das 1—3-Methylcyklohexanonoxim selbst nicht in zwei Modifikationen existierte. Diese Erscheinung wird jedoch erklärlich durch die Annahme, daß das Oxim nur in einer der beiden möglichen Formen stabil ist, durch Einführung des die Stabilität erhöhenden Benzoylrestes aber auch die labile Form beständig wird.

Die beiden Modifikationen der Benzoylverbindung zeigen nun ein bisher ohne Beispiel dastehendes Verhalten in optischer Beziehung. Die eine dreht in Lösung die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts (in Äther $[\alpha]_D = +19,97$ bei 22^0), die andere stark nach links (in Äther $[\alpha]_D = -86,08$ bei 21^0).

Hiernach ist zunächst für das benzoylierte Oxim auch des links drehenden 1—3-Methylcyklohexanons das analoge Verhalten zu erwarten, d. h. es müßten von ihm gleichfalls zwei Isomere existieren, deren Lösungen in verschiedenem Sinne und verschieden stark optisch aktiv wären, und zwar so, daß die Messung die den eben genannten entgegengesetzt gleichen Zahlen ergeben würde. Ferner wäre auch für das Benzoyloxim des inaktiven 1—3-Methylcyklohexanons das Auftreten in zwei verschiedenen inaktiven Modifikationen vorauszusehen.

Es zeigt sich also die Möglichkeit von sechs — darunter fünf in optischer Beziehung verschiedenen — Isomeren einer organischen Verbindung mit nur einem „asymmetrischen“ Kohlenstoffatom, entgegen der bisher als feststehend angesehenen Regel, nach der nur drei Isomere mit verschiedenen optischen Eigenschaften auftreten sollten.

Das Experiment hat nun in der Tat das Vorhandensein von zwei inaktiven Modifikationen des vom inaktiven 1—3-Methylcyklohexanon abgeleiteten Benzoyloxims bestätigt. Der Parallelversuch am links drehenden 1—3-Methylcyklohexanon konnte, da dieses nicht bekannt ist, nicht ausgeführt werden.

Indessen zeigen die mitgeteilten experimentellen Tatsachen bereits, daß man es mit einem vorläufig einzig in seiner Art dastehenden Fall zu tun hat. Statt der vier dargestellten Isomeren einer organischen Verbindung mit einem „asymmetrischen“ Kohlenstoffatom, einer in Lösung rechts drehenden, einer viel stärker links drehenden und zweier verschiedener optisch inaktiver Substanzen, waren nach der gewöhnlichen Regel nur zwei, eine optisch aktive und eine inaktive zu erwarten.

Wenn man mit WALLACH die geschilderten Erscheinungen auf das Vorhandensein des dreiwertigen Stickstoffatoms im Mole-

kül zurückführt, so stützt man damit, wie er bemerkt, die Anschauung von WERNER und HANTZSCH, daß die drei Valenzrichtungen des Stickstoffs nicht in einer Ebene liegen.

Dargestellt wurden von den sechs möglichen Isomeren des Benzoyloxims vom 1—3-Methyleyklohexanon bis jetzt, wie gesagt, erst vier. Die beiden in Lösung aktiven sind von WALLACH als d— α - und l— β -Modifikation, die beiden inaktiven als i— α - und i— β -Verbindung bezeichnet worden. Es fehlen noch die l— α - und die d— β -Modifikation. Der kristallographischen Untersuchung waren zunächst nur zugänglich das d— α -, das l— β - und das i— α -Benzoyloxim.

Der erste Körper kristallisierte in der hemimorphen Gruppe des monoklinen Systems, der zweite rhombisch-hemiedrisch, der dritte endlich gehörte der Holoedrie des monoklinen Systems an. Es haben also, in Übereinstimmung mit dem ersten PASTER'Schen Satze, die aus aktiven Lösungen abgeschiedenen Krystalle gewendete Formen. Die Enantiomorphie optisch isomerer Körper, die in dem zweiten Satze PASTER'S gefordert wird, würde im vorliegenden Falle erst zutage treten, wenn die l— α - und die d— β -Modifikation auch noch dargestellt worden wären. Dann würden zwei verschiedene enantiomorphe Paare vorliegen, d— α - und l— α -Benzoyloxim in monoklin-hemimorphen, und d— β - und l— β -Benzoyloxim in rhombisch-hemiedrischen Krystallen.

Mit Rücksicht auf die Frage nach der Erhaltung des optischen Drehungsvermögens in physikalisch verschiedenen Zuständen desselben Körpers und auf die neuerdings unzweifelhaft festgestellte optische Aktivität der Rohrzuckerkrystalle (also eines optisch zweiachsigen Körpers) ist es von Interesse, daß die beiden in Lösung aktiven Isomeren unseres Benzoyloxims in solchen Gruppen des monoklinen und rhombischen Systems kristallisieren, in denen optische Aktivität nicht ausgeschlossen ist.

Das i— α -Benzoyloxim bildet mit seinen monoklin-holoedrischen Krystallen gleichsam eine neutrale Zwischenform zwischen der d— α - und l— α -Verbindung. Man wird nicht fehlgehen in der Annahme, daß die i— β -Modifikation, die leider noch nicht untersucht werden konnte, der Holoedrie des rhombischen Systems angehört.

Die Ergebnisse unserer kristallographischen Bestimmungen sind im einzelnen die folgenden.

1. d— α -Benzoylmethylhexanonoxim.

Die Krystalle von monoklin-holoedrischem Habitus gehören der hemimorphen Gruppe des monoklinen Systems an, was durch den Nachweis ihrer pyroelektrischen Erregung mittels des KENDR'Schen Bestäubungsverfahrens festgestellt wurde. Sie

zeigen (Fig. 1) drei Flächenpaare aus der Zone der Symmetrieachse: $a \{100\}$, $c \{001\}$, $m \{102\}$; ferner die rechten Sphenoide: $p_r \{110\}$, $q_r \{011\}$, $s_r \{1\bar{1}1\}$ und die linken Sphenoide: $p_l \{1\bar{1}0\}$, $q_l \{0\bar{1}1\}$, $s_l \{1\bar{1}\bar{1}\}$. Die Krystalle zeigen in der Richtung der Symmetrieachse eine nur wenig größere Ausdehnung

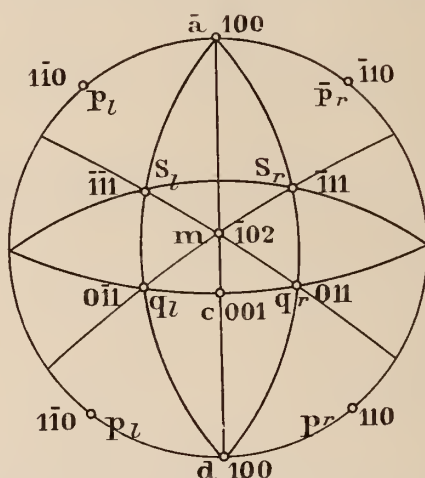


Fig. 1. Zonenverband von d- α -Benzoylmethylhexanoxim. Monoklin hemimorph.

als in den dazu senkrechten Richtungen. Nach dem Grade ihres Vorherrschens ordnen sich die Flächen in folgende Reihe: s , q , a , p , m , c .

Die Mittelwerte der gemessenen Flächenwinkel sind:

$$\begin{aligned} \widehat{s_r q_r} &= \widehat{s_l q_l} = 47^\circ 34,7' \\ \widehat{s_r a} &= \widehat{s_l a} = 61^\circ 38,1' \\ \widehat{s_r m} &= \widehat{s_l m} = 46^\circ 33,8' \\ \widehat{q_r a} &= \widehat{q_l a} = 70^\circ 47,3' \\ \widehat{q_r m} &= \widehat{q_l m} = 51^\circ 16,3' \\ \widehat{a p_r} &= \widehat{a p_l} = 38^\circ 20,5' \\ \widehat{a c} &= \widehat{a c} = 64^\circ 2,7' \\ \widehat{m c} &= \widehat{m c} = 33^\circ 37,7' \end{aligned}$$

Hiernach wurden berechnet und durch Messung kontrolliert die Winkel

$$\begin{aligned} \widehat{s_r p_r} &= \widehat{s_l p_l} = 41^\circ 4,9' \\ \widehat{q_r p_r} &= \widehat{q_l p_l} = 48^\circ 9,4' \\ \widehat{q_r c} &= \widehat{q_l c} = 41^\circ 14,8' \end{aligned}$$

Für die Achsenelemente ergaben sich die Werte:

$$a : b : c = 0,8796 : 1 : 0,9752, \beta = 115^{\circ} 57,3'.$$

2. 1- β -Benzoylmethylhexanonoxim (Fig. 2).

Der Habitus der Krystalle ist säulenförmig, rhombisch-holoedrisch. Vorherrschend ausgebildet sind an ihnen die Flächen des Prismas $p \{110\}$, an zweiter Stelle stehen die Flächen des Prismas $q \{011\}$. In untergeordneter Ausbildung treten auf das seitliche Pinakoid $x \{010\}$ und das vordere Pinakoid $y \{100\}$.

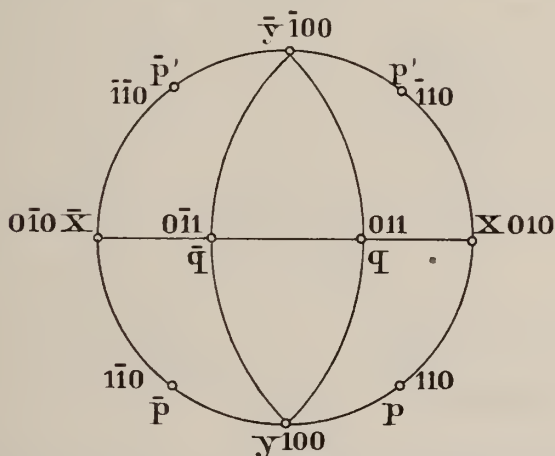


Fig. 2. Zonenverband von 1- β -Benzoylmethylhexanonoxim. Rhombisch hemiedrisch.

Gemessen wurden die Flächenwinkel:

$$\hat{p}x = 54^{\circ} 3,1'$$

$$\hat{p}y = 35^{\circ} 56,9'$$

$$\hat{q}x = 49^{\circ} 10,2'$$

Daraus berechnen sich der durch Messung kontrollierte Winkel

$$\hat{p}q = 67^{\circ} 24,7'$$

und die Achsenelemente:

$$a : b : c = 0,7248 : 1 : 0,8641.$$

Mit Hilfe einer Mischung von viel Petroläther und wenig Essigäther gelang es, auf den Flächen p asymmetrische Ätzeindrücke hervorzurufen, die unter dem Mikroskop gut zu beobachten waren und einen trapezförmigen Umriss zeigten. Damit war die Substanz als zur hemiedrischen Gruppe des rhombischen Systems gehörig charakterisiert.

Die Beobachtung eines Krystalls im Achsenwinkelapparat ergab, daß die Ebene der optischen Achsen $\{001\}$ ist, und der scheinbare Winkel der optischen Achsen in Luft für Natriumlicht im Mittel $44^{\circ} 40'$ beträgt.

3. i - α -Benzoylmethylhexanonoxim (Fig. 3).

Die Krystalle dieses Körpers werden von nur zwei einfachen Formen begrenzt, nämlich von den monoklinen Prismen $p \{110\}$ und $\pi \{011\}$. Die Flächen des ersten Prismas herrschen vor und

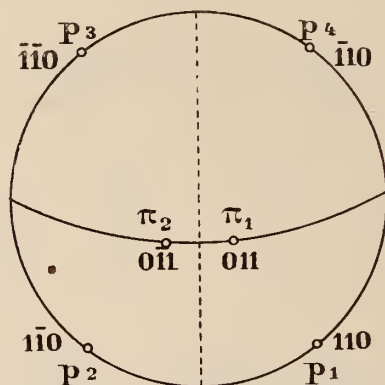


Fig. 3. Zonenverband von i - α -Benzoylmethylhexanonoxim. Monoklin holoeidrisch.

geben den Krystallen ein Äußeres, das dem des l - β -Benzoyloxims sehr ähnlich ist.

Aus den gemessenen Flächenwinkeln

$$\begin{aligned} \hat{p}_1 p_2 &= \hat{p}_3 p_4 = 76^{\circ} 26' \\ \hat{\pi}_1 \pi_2 &= \hat{\pi}_3 \pi_4 = 40^{\circ} 45,5' \\ \left. \begin{aligned} \hat{p}_1 \pi_1 &= \hat{p}_2 \pi_2 \\ \hat{p}_3 \pi_3 &= \hat{p}_4 \pi_4 \end{aligned} \right\} &= 47^{\circ} 22' \end{aligned}$$

wurden berechnet die Winkel:

$$\hat{\pi}_1 p_4 = \hat{\pi}_2 p_3 = 82^{\circ} 30',$$

sowie die Achsenelemente der monoklin-holoeidrischen Substanz:

$$a : b : c = 0,8865 : 1 : 0,9704, \beta = 117^{\circ} 21'.$$

Die Auslöschungsschiefe auf den Flächen p wurde an einigen Krystallen zu ca. 5° gegen die Vertikale bestimmt.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie](#)

Jahr/Year: 1905

Band/Volume: [1905](#)

Autor(en)/Author(s): Kämmerer P., Böcker E.

Artikel/Article: [Krystallographische Bestimmungen an den eine neue Art von optischer Isomerie darbietenden Modifikationen des Benzoylmethylhexanonoxims. 178-184](#)