

## Mittheilungen.

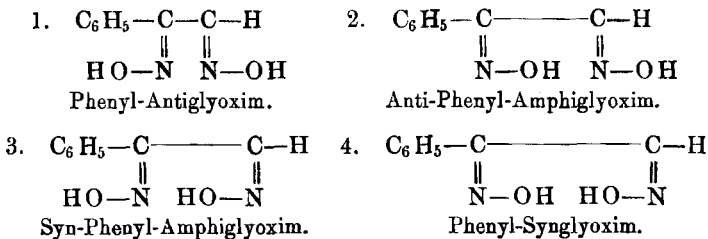
### 565. A. Russanow: Ueber die Phenylglyoxime und ihre Umwandlungsproducte.

(Eingegangen am 4. November; mitgetheilt von Hrn. W. Will.)

Während die Diphenylglyoxime, die bekannten Benzildioxime, als die ersten Körper, bei welchen eine neue Art von Stereoisomerie aufgefunden wurde, recht gut untersucht sind und in den drei für symmetrische Dioxime möglichen Configurationen existiren, war die Frage bisher noch offen, ob das bisher einzig bekannte Monophenylglyoxim ebenfalls in verschiedenen Stereoisomeren zu bestehen vermöchte.

Der Lösung dieser Aufgabe habe ich mich auf Veranlassung von Prof. A. Hantzsch unterzogen.

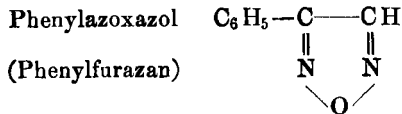
Vom Monophenylglyoxim wären, wie von jedem asymmetrischen Dioxim, vier Isomere denkbar. Dieselben würden durch die folgenden Configurationen, und entsprechend der von A. Hantzsch vorstehend eingeführten Nomenclatur durch die folgenden Bezeichnungen zu unterscheiden sein:



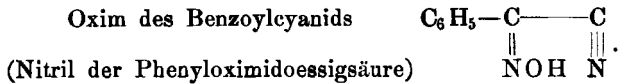
Freilich war es schon nach den bisher bekannten Thatsachen über die Existenzfähigkeit bestimmter Configurationen fraglich, oder vielmehr sogar unwahrscheinlich, dass alle 4 Formen wirklich isolirt werden konnten.

Thatsächlich sind als gut charakterisirte Isomere nur zwei verschiedene Phenylglyoxime aufgefunden worden, welche ausserdem einander sehr ähnlich sind; die Existenz eines dritten Isomeren kann zwar nicht direct bewiesen, wohl aber indirect mit ziemlicher Sicherheit vermuthet werden, während für das Vorhandensein einer vierten Form bisher keinerlei Anhaltspunkte gewonnen werden konnten.

In naher Beziehung zu den Oximen des Phenylglyoxals stehen noch zwei andere, neu aufgefundene Substanzen, welche sich aus jenen unter gewissen Umständen bilden und für deren Configurationsbestimmung von Wichtigkeit sind. Dieselben seien deshalb bereits an dieser Stelle erwähnt. Sie enthalten 1 Molekül Wasser weniger, als die Glyoxime, und sind also unter einander isomer, indess nicht stereoisomer, sondern structurisomer; diese beiden Verbindungen von der Formel  $C_8H_6N_2O$  sind:



und



Die Beziehungen zwischen den zwei (bzw. drei) Phenylglyoximen und dem Phenylazoxazol bez. dem Oxim des Benzoylcyanids lassen sich kurz folgendermaassen darstellen:

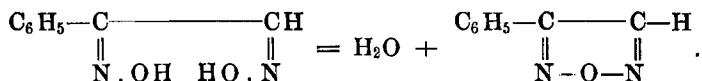
Von den beiden wirklich isolirbaren Oximen stellt das bisher einzig bekannte die in neutralen Lösungen und überhaupt im Allgemeinen beständige Form dar, welche völlig rein bei  $168^\circ$  schmilzt. Aus ihm erhält man durch trockene Salzsäure eine zwar in saurer Lösung stabile, aber im Allgemeinen sehr unbeständige Form, welche erst bei  $180-181^\circ$  schmilzt und sich so leicht nicht nur durch chemische Mittel, sondern auch durch indifferente Flüssigkeiten in jenes niedriger schmelzende Oxim zurückverwandelt, dass man beide Oxime ohne Berücksichtigung der bei derartigen Stereoisomeren häufig beobachteten Labilität kaum für gesonderte Isomere, sondern nur für verschiedene Modificationen ansprechen würde. Auch haben sich verschiedene Derivate derselben bisher nicht darstellen lassen; man erhält z. B. nicht nur durch Acetylchlorid, sondern auch durch Essig-anhydrid aus beiden identische Producte. Aus diesem Grunde war es auch nicht möglich, die Configuration derselben direct zu bestimmen. So verwandeln sich beide Oxime unter denselben Bedingungen erst in Phenylazoxazol und dann in das Oxim des Benzoylcyanids. Aber alsdann lässt sich wenigstens sicher nachweisen, dass vor der Bildung des Phenylazoxazols das höher schmelzende Oxim zuerst in das niedriger schmelzende übergeht, dass dieses also dem inneren Anhydrid näher steht, als jenes. Ferner lässt sich aus der alkalischen Lösung beider Oxime durch Fällen mit Kohlendioxyd unter  $0^\circ$  ein Niederschlag erzeugen, welcher neben grossen Mengen von Phenyl-

azoxazol und kleinen Mengen des Oxims vom Schmelzpunkt 168° eine Substanz enthält, die sich von beiden bisher besprochenen Oximen durch die ausserordentliche Leichtigkeit, sich zu Phenylazoxazol zu anhydrisiren, deutlich unterscheidet. In dieser ist, wenn auch nicht in reinem Zustande, das dritte Phenylglyoxim enthalten. Auf Grund dieser Thatsachen und unter Berücksichtigung gewisser an anderen Oximen gemachten Beobachtungen ist die

### Configuration der Phenylglyoxime

mit einiger Wahrscheinlichkeit zu bestimmen.

Das zuletzt erwähnte, sehr unbeständige und kaum isolirbare Oxim wird wegen der grossen Neigung, sich intramolecular unter Austritt von Wasser in Phenylazoxazol zu verwandeln, wohl mit demselben Rechte die Configuration (4) des Phenylsynglyoxims besitzen, mit welchem man dem bisher  $\gamma$ - oder  $\beta\beta$ - genannten Benzildioxim die Configuration des Diphenylsynglyoxims zuerkennt:



Von den beiden anderen, im freien Zustande viel beständigeren Oximen dürfte wohl keines von beiden der Configuration (3) entsprechen,

d. i. die Gruppe  $\begin{array}{c} -\text{C}-\text{H} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{N} \end{array}$  enthalten. Denn diese letztere räumliche

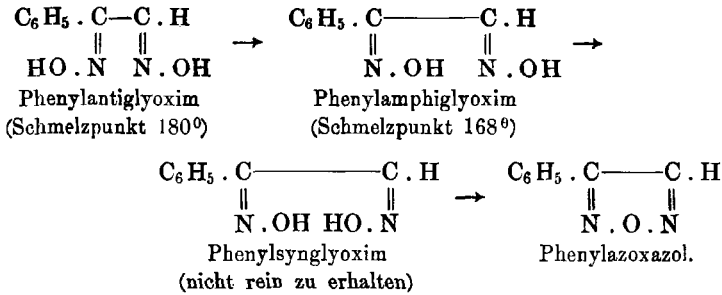
Anordnung ist bisher nur bei den aromatischen Aldehyden, nie aber bei den fetten Aldehyden im freien Zustande beobachtet worden; sie ist also jedenfalls sehr unbegünstigt.

Somit werden diese beiden an sich beständigen Phenylglyoxime

nicht die Configuration  $\begin{array}{c} \text{C}(\text{NOH})-\text{C}-\text{N} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{N} \end{array}$  enthalten, sondern den

Formeln 1 und 2 mit den Configurationen  $\begin{array}{c} \text{C}(\text{NOH})-\text{C}-\text{H} \\ \parallel \\ \text{N}-\text{OH} \end{array}$  ent-

sprechen. Da nun ferner, wie oben angeführt, das Oxim vom Schmelzpunkt 180° erst in das vom Schmelzpunkt 168° übergehen muss, ehe durch Vermittelung des äusserst labilen Synglyoxims Phenylazoxazol entstehen kann, so wird das Oxim vom Schmelzpunkt 168° dem Synglyoxim ähnlicher configurirt sein, als das Oxim vom Schmelzpunkt 180°; ersteres wird damit zu einem Amphiglyoxim und erhält die Configuration (2), letzteres zum Antiglyoxim von der Configuration (1); der Uebergang der Phenylglyoxime in Phenylazoxazol lässt sich danach folgendermaassen anschaulich machen:



Die Beziehungen dieser Körper zum Oxim des Benzoylcyanids sind weniger durchsichtig, aber auch, wenigstens für die Configuration der Phenylglyoxime, weniger wichtig; es genüge vorerst zu erwähnen, dass das Oxim des Benzoylcyanids sowohl aus den beiden Glyoximen durch Vermittelung von Essiganhydrid und Chlorid, als auch aus dem Phenylfurazan durch Vermittelung von Alkali entsteht, also gewissermassen den stabilen Endzustand der ganzen Reihe darstellt.

Phenylglyoxim ist bisher nach zwei verschiedenen Methoden dargestellt worden; zuerst von Schramm aus Dibromacetophenon und alkalischem Hydroxylamin <sup>1)</sup> bei gelinder Wärme, welche Reaction von Strassmann später nochmals <sup>2)</sup> untersucht wurde, und sodann bequemer von R. Scholl aus Isonitrosoacetophenon (Benzoylformoxim) und Hydroxylamin <sup>3)</sup>. Schramm erhielt es zuerst vom Schmelzp. 152<sup>o</sup>, Strassmann, welcher zugleich die Identität des aus Monobromacetophenon und Hydroxylamin erhaltenen Productes mit Phenylglyoxim nachwies, vom Schmelzp. 162<sup>o</sup>. Auf die Producte, welche nach dem Verfahren von Schramm bezw. Strassmann entstehen, wird später eingegangen werden; hier werde nur bemerkt, dass dieselben nur zum kleinsten Theile aus Phenylglyoxim, weitaus überwiegend aber aus dem Oxim des Benzoylcyanids bestehen.

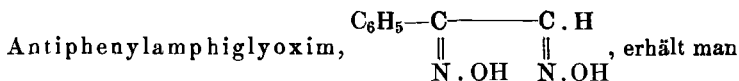
Bequemer und glatter, deshalb auch fast ausschliesslich benutzt und eingehender studirt, ist das Verfahren von R. Scholl. Bei genauer Durchforschung der entstandenen Producte auf ihre Einheitlichkeit, bezw. auf das Vorhandensein stereoisomerer Glyoxime, wurde Folgendes durch viele Versuche festgestellt: Aus Nitrosoacetophenon, bezw. dessen nach Claisen bereitetem Natriumsalz entsteht beim Stehenlassen mit alkalischem oder neutralem Hydroxylamin in wässriger Lösung nach dem Ansäuern fast stets eine unscharf, meist

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2186.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 419.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXIII, 3503.

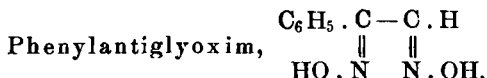
zwischen 150 — 170° schmelzende Fällung, welche zwar ganz vorwiegend aus Phenylamphiglyoxim besteht, sich aber doch nur durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kaltem Alkohol reinigen lässt. Bemerkenswerth ist ferner, dass der Schmelzpunkt des direct gefällten Oxims um so höher lag, je stärker die zur Fällung verwandte Säure war, und um so tiefer lag, je schwächer die letztere war; so erhielt man durch Salzsäure meist eine gegen 170°, durch Essigsäure eine gegen 160° und durch Kohlensäure eine schon unter 150° schmelzende Substanz. Die den Schmelzpunkt herabdrückenden Begleiter des Glyoxims bestehen, wie später erkannt wurde, aus Phenylazoxazol oder aus Phenyl-oximidoacetonitril ( $C_6H_5 \cdot CNOH \cdot CN$ ) und können durch Auswaschen mit Benzol oder Chloroform entfernt werden.



am besten rein nach folgender Vorschrift: 1 Mol. Natrium-Isonitrosoacetophenon, 1 Mol. salzsaures Hydroxylamin und 1 Mol. Natronhydrat werden in wässriger Lösung mehrere Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Man fällt hierauf mit Essigsäure, wäscht den getrockneten Niederschlag mit Chloroform aus, und krystallisirt aus Aether um. Das so gewonnene Oxim besitzt bereits den constanten Schmelzpunkt 168°, ist aber nur undeutlich krystallinisch, und wird aus der alkoholischen Lösung mit Wasser ebenfalls bei gewöhnlicher Temperatur in kleinen Nadelchen von gleichem Schmelzpunkte gefällt.

Ber. für $C_8H_8O_2N_2$	Gefunden
N 17.07	17.21 pCt.

Dieses Oxim ist mit dem von Schramm und Strassmann erhaltenen in allen wesentlichen Stücken identisch, und braucht daher nicht im Einzelnen beschrieben zu werden. In Aether, Alkohol ist es leicht, in Benzol und Chloroform so gut wie gar nicht löslich. Dass die genannten Autoren den Schmelzpunkt schon bei 162° gefunden haben, beruht jedenfalls darauf, dass es sich allerdings auch nach meinen Beobachtungen in nicht ganz reinem Zustande, namentlich aber stets nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser, bei dieser Temperatur verflüssigt. Diese Depression des Schmelzpunktes wird, wie später besprochen werden soll, dadurch hervorgerufen, dass dieses Phenylglyoxim schon beim Kochen mit Wasser langsam in Phenylazoxazol bezw. das Oxim des Benzoylcyanids übergeht, und daher leicht von einer Spur desselben verunreinigt wird.



Schon die oben erwähnte Thatsache, dass aus stark saurer Lösung ein Phenylglyoxim von etwas höherem Schmelzpunkte als 168° er-

halten wird, deutete darauf hin, dass neben der eben erwähnten noch eine zweite, und zwar in sauren Flüssigkeiten stabilere Form existiren möchte. Dem ist in der That so. Löst man Phenylglyoxim vom Schmelzpunkt  $168^{\circ}$  in absolutem Aether, und leitet trocknes Salzsäuregas ein, so fällt fast augenblicklich ein krystallinisches Chlorhydrat aus. Dasselbe ist an trockner Luft und auch im Exsiccator über Aetzkalk beständig, verliert aber an feuchter Atmosphäre ziemlich rasch seine Salzsäure, wobei die vorher glänzenden Krystalle trübe werden und schliesslich zu einem Pulver zerfallen. Dasselbe besitzt, wenn vollständig salzsäurefrei, den Schmelzpunkt  $180^{\circ}$ . Zufolge der Analyse ist es ebenfalls ein Phenylglyoxim.

Ber. für $C_8H_8N_2O_2$	Gefunden
N 17.07	17.15 pCt.

Dasselbe hochschmelzende Glyoxim entsteht auch direct und glatt aus Isonitrosoacetophenon und salzsauerm Hydroxylamin in wässrig-alkoholischer Lösung; es krystallisirt in diesem Falle langsam in gut ausgebildeten, ebenfalls scharf bei  $180^{\circ}$  schmelzenden Prismen.

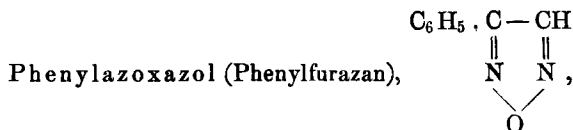
Dieses in sauren Lösungen beständige Oxim geht jedoch äusserst leicht schon durch die meisten indifferenten Lösungsmittel in das Oxim vom Schmelzpunkt  $168^{\circ}$  über. Nur aus absolutem Aether lässt es sich unverändert umkrystallisiren. Dagegen besitzt schon die durch Wasser aus alkoholischer Lösung in der Kälte gefällte Substanz Schmelzpunkt und Eigenschaften des Amphiglyoxims, und dem entsprechend die aus heissem Wasser umkrystallisirte Substanz den Schmelzpunkt  $161-162^{\circ}$  des unreinen Oxims.

Die an sich schon sehr geringe, fast nur durch Differenz der Schmelzpunkte sich äussernde Verschiedenheit der beiden Oxime geht bei ihrer Ueberführung in Derivate völlig verloren. Speciell erhält man aus beiden durch Essigianhydrid, selbst bei  $0^{\circ}$ , nur ein und dasselbe Diacetat  $C_8H_8 \cdot C(NOCOCH_3) \cdot CH(NOCOCH_3)$ . Das niedriger schmelzende Oxim löst sich beträchtlich leichter in dem Anhydrid; das gebildete Acetat krystallisirt erst nach völliger Lösung. Das höher schmelzende Oxim löst sich unter gleichen Bedingungen nur theilweise, wird aber schon im festen Zustande in das Acetat umgewandelt. In beiden Fällen sind aber dieselben schön ausgebildeten, ziemlich grossen und sehr stark lichtbrechenden Prismen vom Schmelzpunkt  $92^{\circ}$  entstanden. Die vollständige Analyse erwies, dass ein Diacetat vorlag:

Ber. für $C_{12}H_{12}O_4N_2$	Gefunden
C 58.06	57.73 — pCt.
H 4.83	4.93 — »
N 11.29	— 11.30 »

Dieses Phenylglyoximdiacetat, welches in den üblichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Aether, leicht löslich ist, und dessen

Configuration nicht bestimmt werden konnte, ist an sich recht beständig; es kann aus warmem verdünnten Alkohol unverändert umkrystallisirt werden, und spaltet sich selbst durch kochendes Wasser nur langsam, aber nicht in Essigsäure und Phenylglyoxim, sondern in Essigsäure und Phenylazoxazol; jedenfalls zerfällt das regenerirte Glyoxim unter diesen Bedingungen spontan in Wasser und sein inneres Anhydrid (Furazan). Ueberhaupt kann das Acetat nicht mehr in Phenylglyoxim verwandelt werden; in Berührung mit Sodalösung verflüssigt es sich zunächst: das so entstandene Oel wurde der Carbonatlösung mit Aether entzogen und durch seine grosse Flüchtigkeit mit Wasserdampf, seinen Schmelzpunkt und seine Unlöslichkeit in kalten verdünnten Alkalien als Phenylazoxazol erkannt. Beim längeren Verweilen in der Sodalösung verschwindet das Oel wieder: das in Lösung gegangene Product wurde, durch Essigsäure krystallinisch gefällt, als das Oxim des Benzoylcyanids erkannt. Natronlauge verseift das Diacetat noch rascher, liefert aber, da das Phenylazoxazol durch ätzende Alkalien sehr leicht in das letzt erwähnte Nitriloxim umgewandelt wird, überhaupt nur dieses einzige Zersetzungsproduct. — Durch diese Versuche ist also dargethan, dass durch Verseifung des Phenylglyoximdiacetates zuerst Phenylazoxazol und dann erst das Nitril der Phenylloximidoessigsäure entsteht.



bildet sich, wie bereits erwähnt werden musste, aus den bisher besprochenen Verbindungen auf verschiedene Weise: aus Phenylglyoximdiacetat beim Stehen mit Sodalösung, bis sich alles verflüssigt hat, sowie beim Destilliren des Acetates oder der freien Oxime mit Wasserdampf, indess nur langsam und unvollständig; denn das Azoxazol geht hierbei, obgleich es fertig gebildet ausserordentlich flüchtig ist, doch immer nur in kleinen Mengen mit dem Wasser über, während stets noch viel unverändertes Glyoxim im Rückstande bleibt. Auch das von Strassmann als unverändertes Phenylglyoxim angesprochene Sublimat ist factisch Phenylazoxazol. Die beste Darstellungsmethode, deren Erklärung indess erst weiter unten gegeben werden kann, ist folgende: Man fällt die alkalische Lösung des Phenylglyoxims mit Kohlensäure, extrahirt den Niederschlag mit Chloroform, und erhält so etwa 30 pCt. Phenylazoxazol. Der in Chloroform unlösliche Theil wird in möglichst wenig kaltem Essiganhydrid gelöst, und in dieser Lösung mit Natron so lange behandelt, bis Alles erstarrt; diese etwa weitere 40 pCt. betragende Partie ist ebenfalls Anhydrid; der in Lösung gegangene Rest besteht aus dem Oxim des Benzoylcyanids.

Phenylazoxazol ist eine nicht nur mit Wasserdampf, sondern sogar bereits bei gewöhnlicher Temperatur ausserordentlich flüchtige Substanz von entfernt zimmtähnlichem Geruch und dem Schmelzpunkt  $30^{\circ}$ .

Sie ist in Wasser nicht löslich, aber im Unterschiede von den Phenylglyoximen fast in jedem Verhältniss in Aether, Chloroform und Benzol, verflüchtigt sich aber auch beim Verdunsten dieser Lösungen in hohem Grade. Am besten krystallisirt sie aus verdünntem Alkohol, und zwar in Gestalt federartiger Nadeln. Gegen Säuren ist Phenylazoxazol sehr beständig; es wird selbst von concentrirter Schwefelsäure unverändert aufgenommen. Dagegen wird es von alkalischen Flüssigkeiten zwar als solches nicht gelöst, aber mehr oder minder leicht in das sogleich zu besprechende isomere Oxim des Benzoylcyanids verwandelt.

Die Analyse ergab wohl wegen der grossen Feuchtigkeit der Substanz keine scharf stimmenden Zahlen:

	Berechnet	Gefunden		pCt.
	für $C_8H_6N_2O$	I.	II.	
C	65.75	65.08	—	
H	4.11	4.46	—	»
N	19.17	—	19.19	»

Oxim des Benzoylcyanids (Phenylloximidoacetonitril),  
 $C_8H_5.CNOH.CN$ .

Diese dem Phenylazoxazol isomere Verbindung entsteht ebenfalls auf verschiedene Weise; doch kann ihre Bildung in den meisten Fällen auf die vorherige Entstehung dieses Anhydrids und dessen nachherige Zersetzung durch alkalische Flüssigkeiten zurückgeführt werden. Das in kalten Alkalien unlösliche Azoxazol wird bei gelindem Erwärmen nicht nur von Natron, sondern auch von Soda aufgenommen; diese Lösung enthält nunmehr das Natronsalz des Oxims und lässt dasselbe durch Essigsäure bereits in reinem Zustande ausscheiden.

Phenylloximidoacetonitril wird aber auch, und zwar am bequemsten, direct aus Phenylglyoxim erhalten; auffallender Weise aber nicht, wie man erwarten sollte, durch Alkalien, sondern nur durch Alkalicarbonate.

Während die Lösung des Glyoxims in Aetzalkalien beim Kochen bis auf eine spurenweise Zersetzung unverändert bleibt, also beim Ansäuern das ursprüngliche Oxim, nur von dem etwas niedrigeren Schmelzpunkte von  $162^{\circ}$ , zurückbildet, und erst bei anhaltendem Sieden langsam in das Nitril übergeht, giebt die auf gleiche Weise behandelte Lösung in Soda viel leichter das Nitriloxim. — Weiter werde daran erinnert, dass das Diacetat des Phenylglyoxims sich durch überschüssige Alkalien ebenfalls zu dieser Verbindung verseift. Schliess-



lich ist aber zu bemerken, dass das Hauptproduct der Reaction zwischen Dibromacetophenon und Hydroxylamin in alkalischer Lösung nicht Phenylglyoxim, sondern vielmehr das von Schramm und Strassmann übersehene Oxim des Benzoylcyanids darstellt. Bei Wiederholung dieser Versuche wurde Folgendes gefunden:

1 Mol. krystallisirtes Dibromacetophenon, etwas mehr als 2 Mol. salzsaures Hydroxylamin und etwas mehr als 6 Mol. Natron wurden in wässrig alkoholischer, klarer Lösung bei 50—60° etwa 10 Stunden lang stehen gelassen; alsdann war der Geruch nach Dibromid verschwunden. Beim Verdampfen des Alkohols und Verdünnen mit Wasser krystallisirten zunächst, indess nur in einer Menge von etwa 4 pCt. des angewandten bromirten Acetophenons, feine, gelbe Nadelchen vom Schmp. 98°, welche kein Brom, wohl aber Stickstoff enthielten, sich in Alkalien nicht lösten, aber wegen der geringen Quantität nicht näher untersucht werden konnten. Das Filtrat wurde angesäuert, ergab einen sehr starken Niederschlag und wurde alsdann nochmals mit Aether ausgezogen. Die aus beiden Partien vereinigten Producte wurden nach dem Trocknen mit Chloroform ausgewaschen und hinterliessen hierbei allerdings fast reines Phenylamphiglyoxim vom Schmp. 167°, indess nur in einer Ausbeute von 3—4 pCt. vom Gewichte des ursprünglichen Dibromacetophenons (7—8 pCt. der Theorie); die Hauptmasse, nämlich etwa 25 pCt. (rund 50 pCt. der Theorie) erwies sich als das Nitriloxim, und ward aus kochendem Wasser völlig rein erhalten. Wahrscheinlich haben Schramm und Strassmann diese Verbindung wegen ihrer Leichtlöslichkeit in Chloroform und Benzol übersehen.

	Berechnet für $C_8H_6N_2O$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	65.75	65.24	—	
H	4.11	4.35	—	»
N	19.37	—	19.40	»

Das Oxim des Benzoylcyanids ist nicht nur in den üblichen organischen Lösungsmitteln, sondern auch in heissem Wasser leicht und ohne jede Zersetzung löslich.

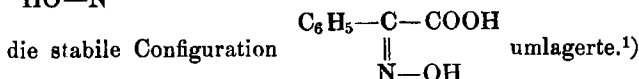
Es krystallisirt in dünnen Blättchen vom Schmelzpunkt 128° und ist im Unterschiede vom isomeren Phenylazoxazol mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, geruchlos und in kalter und heisser Natronlauge unverändert löslich. Ueberhaupt zeichnet es sich durch grosse Beständigkeit aus. Selbst beim anhaltenden Kochen mit concentrirter Salzsäure verseift es sich nicht, und nur durch andauerndes Erhitzen mit concentrirter Natronlauge geht es unter Ammoniakentwicklung über in die zugehörige Phenylloximidoessigsäure,  $C_6H_5.C(NOH).COOH$ .

Der aus der angesäuerten Flüssigkeit erhaltene Aetherauszug hinterliess zuerst eine sehr leicht lösliche und schwierig krystallisirende

Säure vom Zersetzungspunkt 127°; dieselbe verwandelte sich aber beim Umkrystallisiren aus Wasser in eine schwerer lösliche und gut krystallisirende Säure vom Zersetzungspunkt 145°. Es war also aus dem Nitriloxim zuerst die im freien Zustande labile Configuration



gebildet, welche sich aber, wie bekannt, allmählich in



Da indessen durch einen besonderen Versuch festgestellt wurde, dass diese letztere zwar im freien Zustande stabil, aber in alkalischer Lösung labil ist, und beim Kochen damit in die erstere Configuration übergeht, so lässt sich aus der Entstehung derselben aus dem Nitriloxim durch kochendes Alkali nicht etwa ein Beweis dafür herleiten,

dass dieses Oxim auch die entsprechende Raumformel

$$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{CN}$$

$$\quad \parallel$$

$$\text{HO}-\text{N}$$

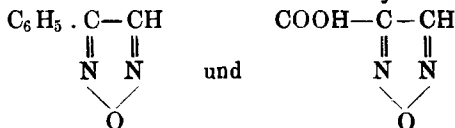
besitze; die Frage nach seiner Configuration bleibt vielmehr noch offen. Als Oxim lässt sich die Verbindung auch acetyliren.

Das Acetat  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NO} \cdot \text{COCH}_3) \cdot \text{CN}$  entsteht nicht durch Acetylchlorid, sondern erst durch Kochen mit Essiganhydrid. Die so erhaltene Lösung erstarrt im Exsiccator zu Blättchen vom Schmelzpunkt 68°, welche aus verdünntem Alkohol bei freiwilliger Verdunstung in gut ausgebildeten rhombischen Krystallen erhalten, von allen üblichen Lösungsmitteln sehr leicht aufgenommen und durch Natron zu dem ursprünglichen Oxim verseift werden.

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$	Gefunden
N 14.89	14.86 pCt.

Dasselbe Acetat des Nitriloxims entsteht übrigens auch aus beiden Phenylglyoximen sowohl durch Kochen mit Essiganhydrid, — wobei das ursprünglich gebildete Diacetat zersetzt wird —, als auch durch Behandlung mit Acetylchlorid. Nur ist es im letzteren Falle durch harzartige Zersetzungsproducte verunreinigt und krystallisirt deshalb nur schwierig und unvollständig.

Die Beziehungen zwischen dem Phenylazoxazol und dem Oxim des Benzoylcyanids erinnern ausserordentlich an die von Wolff studirten analogen Substanzen »Furazancarbonsäure« und Cyannitrosoessigsäure<sup>2)</sup>.



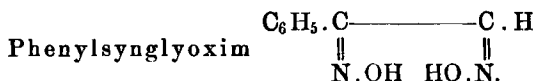
<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 41.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm.

Beide Derivate des Azoxazols sind zwar gegen Säuren, nicht aber gegen Alkalien beständig, sondern verwandeln sich hierbei sehr leicht in die isomeren Oxime von Nitrilen:  $C_6H_5 \cdot CNOH \cdot CN$  und  $COOH \cdot CNOH \cdot CN$ . Auch die beiden letzteren Substanzen ähneln sich unter einander durch eine geradezu überraschende Beständigkeit, und speciell dadurch, dass sie trotz ihrer Nitrilnatur nur schwierig zu den entsprechenden Säuren  $C_6H_5 \cdot CNOH \cdot COOH$  und  $COOH \cdot CNOH \cdot COOH$  verseift werden. Wie sich der besonders auch vom stereochemischen Gesichtspunkte aus nicht ganz ein-

fache Uebergang des Azoxazolringes in Nitriloxim, also von  $\begin{array}{c} -C-CH \\ | \quad || \\ N \quad N \\ \diagdown \quad / \\ O \end{array}$

in  $\begin{array}{c} -C-C \\ || \quad || \\ NOH \quad N \end{array}$  vollzieht, das muss durch eingehendere Versuche aufgeklärt werden. Jedenfalls zeigt aber die sehr geringe Beständigkeit der beiden Azoxazolderivate und die im Gegensatze hierzu recht beträchtliche Stabilität des Diphenylazoxazols, dass dieser Ring an sich ein Gebilde von grosser Spannung ist und seine Atome anders zu gruppieren bestrebt, dass er aber vor dieser Umlagerung dann geschützt wird, wenn auch hier beide beweglichen Wasserstoffe durch Phenyl, oder wohl im Allgemeinen durch unbewegliche Kohlenwasserstoffradicale ersetzt sind.



Es ist schon oben berührt worden, dass einige Beobachtungen beim Uebergange des gewöhnlichen Phenylglyoxims in Phenylazoxazol auf die intermediäre Bildung eines dritten isomeren Phenylglyoxims hinzudeuten schienen. Sicher war jedenfalls, dass die beiden Oximhydroxyle, ehe sie unter Wasseraustritt mit einander reagiren, also ehe Phenylazoxazol gebildet wird, die einander zugewandte Stellung einnehmen müssen, und es fragte sich nur, ob man diesen Zustand des monophenylirten »Synglyoxims« ebenso festzuhalten vermag, wie bei dem Diphenylglyoxim. Allerdings mussten hier die Chancen zur Isolirung des freien Oxims schon deshalb bedeutend ungünstiger liegen, als dort, weil ja schon die beiden anderen Configurationen ausserordentlich leicht in einander übergehen, und zweitens auch deshalb, weil dieses Oxim dazu noch die im freien Zustande höchst unbegünstigte räumliche Gruppierung  $\begin{array}{c} -C-H \\ || \\ HO-N \end{array}$  enthält. In der That ist dieses Synglyoxim auch in reinem Zustande nicht zu isoliren; trotzdem lassen sich aber die unten mitgetheilten Beobachtungen über das

Verhalten der Phenylglyoxime in alkalischer Lösung und ihren Uebergang in Phenylazoxazol nur dann befriedigend erklären, wenn man folgende Annahmen macht.

Während in saurer Lösung die Configuration des Phenylantiglyoxims die stabile ist, ist gerade umgekehrt in alkalischer Lösung die entgegengesetzte Configuration des Phenylsynglyoxims einzig beständig. Gleichviel also von welchem Oxim man ausgeht, das Natronsalz besitzt

stets die Raumformel 
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \text{-----} \text{C} - \text{H} \\ \parallel \qquad \qquad \qquad \parallel \\ \text{N} \cdot \text{O} \text{Na} \quad \text{NaO} \cdot \text{N} \end{array}$$
. Das freie

Synglyoxim ist aber, entsprechend den obigen Ausführungen, ausserordentlich labil und zersetzt sich in zweierlei Sinne: erstens unter intramolecularem Wasseraustritt zu Phenylazoxazol, und zweitens unter intramolecularer Umlagerung der Wasserreste, zu einem der bereits bekannten Phenylglyoxime. Erstere Reaction erfolgt mehr oder minder spontan bei der Abscheidung des Oxims aus reinem Natronsalz, letztere, wie üblich, unter dem Einflusse von Säuren, welche ja mit Vorliebe Stereoisomere in einander überführen. — Um nun auf das tatsächliche überzugehen, so wird zunächst dadurch, dass das Phenylglyoxim auch in heisser alkalischer Lösung recht beständig ist, bewiesen, dass sich das Natronsalz des Phenylglyoxims in diesem Zustande nicht zu Phenylazoxazol anhydriert. Wird aber die alkalische Lösung mit Salzsäure übersättigt, so lagert sich unter deren Einflusse das in Freiheit gesetzte Phenylsynglyoxim sofort um, und zwar bei geringerem Ueberschusse der Säure vorwiegend zum Amphiglyoxim vom Schmelzpunkt 168°, bei Anwesenheit grösserer Mengen zum Theil auch zum Antiglyoxim vom Schmelzpunkt 180°; denn die Schmelzpunkte derartiger directer Fällungen liegen meist gegen 170°, und sind um so höher, je saurer die Flüssigkeit war, in der sie entstanden. Essigsäure fällt zwar ebenso vollständig, wirkt aber als schwächere Säure weniger energisch: das Synglyoxim geht nur in das Amphiglyoxim über, und ein Theil desselben scheint sich sogar der Umlagerung zu entziehen und sich spontan in Phenylazoxazol zu verwandeln; denn die aus essigsaurer Lösung erhaltenen Fällungen schmelzen tiefer (meist gegen 160°) und lassen mit Chloroform eine kleine Menge von Phenylazoxazol extrahiren. Besonders frappant und beweisend für die obige Annahme ist aber das Verhalten der alkalischen Lösung gegen Kohlensäure; wenn die obigen Voraussetzungen richtig waren, so sollte hierbei die Configuration des Synglyoxims am meisten vor der Umlagerung geschützt bleiben, es sollte am meisten Phenylazoxazol gebildet und vielleicht sogar zum Theil das freie Synglyoxim erhalten werden.

Die betreffenden Versuche wurden möglichst genau und annähernd quantitativ ausgeführt: Eine bestimmte Menge von Phenylglyoxim wurde

in Natron gelöst und durch Kohlensäure bei etwa  $-10^{\circ}$  gefällt, um Umlagerungen thunlichst zu vermeiden. Die so erhaltene Fällung wurde rasch getrocknet, gewogen und alsdann mit Chloroform so lange ausgezogen, als sie noch an Gewicht verlor. Hierbei ging, wie nachgewiesen wurde, kaum etwas Phenylglyoxim, aber sämtliches Phenylazoxazol in Lösung; seine Menge wurde durch die Gewichts-differenz vor und nach dem Extrahiren bestimmt. Der zurückbleibende Theil konnte alsdann als Phenylglyoxim berechnet, bezw. als ein Gemisch isomerer Phenylglyoxime nachgewiesen werden. — So ergab sich aus zwei von einander unabhängigen Versuchsreihen, dass der durch Kohlensäure erhaltene Niederschlag zu 29, bezw. 32 pCt. (34—36 pCt. der Theorie), rund also zu etwa einem Drittel, aus Phenylazoxazol bestand; es ergab sich aber auch weiter, dass der in Chloroform unlösliche Rückstand, und der gerade deshalb weder Phenylazoxazol noch Phenylloximidoacetonitril enthalten konnte, doch im Wesentlichen aus einem von den bisher beschriebenen verschiedenen Phenylglyoxim bestand, welches niedriger schmilzt und sich besonders leicht und unter solchen Bedingungen in Phenylazoxazol umwandelt, unter welchen sich das gewöhnliche Glyoxim nicht anhydrisirt. Der Schmelzpunkt dieses Productes liegt besonders tief, nämlich zwischen  $148-154^{\circ}$ ; löst man es unter Abkühlung in möglichst wenig Essig-anhydrid, so erhält man ferner nicht, wie aus den bisher beschriebenen Oximen, das feste Diacetat vom Schmelzpunkt  $92^{\circ}$ , sondern nur ein nicht erstarrendes Oel, aber ebenfalls von besonders charakteristischem Verhalten. Erhitzt man dasselbe nämlich ohne Weiteres mit Wasser, so geht bereits mit den ersten Tropfen des wässerigen Destillats eine ausserordentlich grosse Menge von Phenylazoxazol über, welche nach einigen Minuten zwar nicht völlig verschwindet, aber doch bis auf diejenigen geringen Quantitäten herabsinkt, welche beim Destilliren des gewöhnlichen Phenylglyoxims oder dessen Acetates unter gleichen Bedingungen gebildet werden. Unterbricht man alsdann die Operation, so sind über 45 pCt. des ursprünglichen Oxims oder über 51 pCt. der theoretisch geforderten Menge — zusammen mit dem bereits in der Fällung direct enthaltenen, durch Chloroform ausgezogenen Drittel also über 80 pCt. des Phenylglyoxims in Phenylazoxazol verwandelt worden — eine Menge, die in Wirklichkeit jedesfalls bis auf 90 pCt. steigen dürfte, weil die Ausbeuten an Azoxazol durch seine Flüchtigkeit erheblich beeinträchtigt werden.

Der mit Wasserdampf nicht flüchtige geringe Rückstand scheint im Wesentlichen aus Zersetzungsproducten des festen Diacetates zu bestehen; denn er liefert wie dieses beim anhaltenden Kochen mit Wasser immer noch kleine Mengen von Phenylazoxazol.

Auch verhält sich das vorliegende ölige Acetylirungsproduct gegen Natron wesentlich anders, als das normale Diacetat. Während dieses

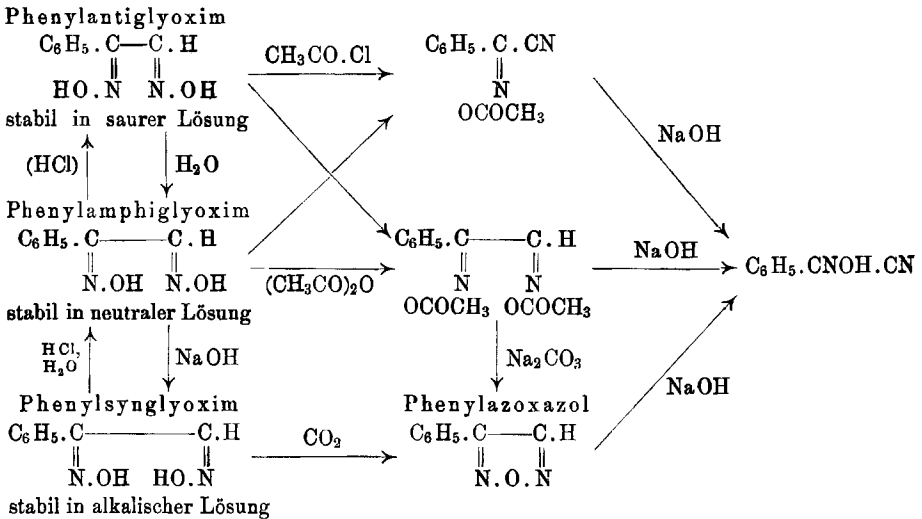
hierbei in Lösung geht, und sich alsdann sofort in das Oxim des Benzoylcyanids verwandelt, ohne das Zwischenproduct des Azoxazols isoliren zu lassen, geht das Oel unter denselben Bedingungen nur zum kleinsten Theil als das eben besprochene Oxim in Lösung, sondern erstarrt beim vorsichtigen Verrühren mit Natronlauge grösstentheils direct zu reinem Phenylazoxazol vom Schmelzpunkt  $36^{\circ}$ . Von demselben wurde ebenfalls an 50 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten.

Diese Erscheinungen machen es also zur Gewissheit, dass das fragliche Oel im Wesentlichen aus dem Diacetat eines neuen, sich besonders leicht anhydrisirenden Oxim, oder vielleicht sogar bereits aus diesem Anhydrid selbst besteht. Jedesfalls ist damit aber dargethan, dass die durch Kohlensäure aus alkalischem Phenylglyoxim hervorgebrachte Fällung im Wesentlichen aus Phenylazoxazol und aus einem neuen Phenylglyoxim besteht, und zwar, wie aus seinen Reactionen hervorgeht, aus Phenylsynglyoxim. Dass dieses Product nicht rein ist, sondern von etwas gewöhnlichem Oxim begleitet sein muss, ergiebt sich nothwendig daraus, dass eben auch das zur Fällung aus alkalischer Lösung benutzte Kohlendioxyd als Säure umlagernd wirkt, wenn auch entsprechend seiner schwach sauren Natur nur in geringem Maasse. An eine Reinigung, bez. Isolirung des Phenylsynglyoxims war bei seiner ausserordentlichen Empfindlichkeit natürlich nicht zu denken.

Vergleicht man zum Schluss die Monophenylglyoxime mit anderen stereoisomeren Oximen, und speciell mit den Diphenylglyoximen, so fällt überhaupt die geringe Beständigkeit der einzelnen Configurationen, oder richtiger, die grosse Leichtigkeit auf, mit welcher sie sich schon durch geringen Anstoss in einander umwandeln. Stereoisomere Derivate der zwei bzw. drei existirenden Oxime konnten bisher nicht mit Sicherheit erhalten werden, und gleichviel von welchem Oxim man ausgehen mag, in stark sauren Flüssigkeiten ist stets ausschliesslich das Antiglyoxim, in neutraler Lösung das Amphiglyoxim und als Alkaliverbindung das Synglyoxim vorhanden. Die relative räumliche Lage der Oximhydroxyle wird also so leicht verändert, dass alle Configurationen durch blosses Aendern der Natur des Lösungsmittels in einander übergehen, und dass mit Ausnahme des im freien Zustande beständigsten Amphiglyoxims die übrigen Formen nur schwierig festgehalten werden können. Die Stereoisomerie der Oxime ist hier zwar noch nicht, wie in vielen anderen Fällen, bis auf die einzig vorhandene Configuration verschwunden, wohl aber gewissermaassen im Verschwinden begriffen.

Die folgende Tabelle zeigt, abgesehen von diesen Beziehungen, speciell, wie sich die Oximhydroxyle je nach den äusseren Umständen (figürlich gesprochen) allmählich herumdrehen und wie alle Dioxime

schliesslich demselben stabilen Endproducte, dem Nitriloxim, zustreben: das Antiglyoxim vermittels des Diacetates, das Synglyoxim vermittels des Phenylazoxazols.



Zürich. Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

566. A. Hantzsch und Friedrich Kraft: Ueber das Auftreten von Stereoisomerie bei nicht oximartigen Stickstoffverbindungen. (Eingegangen am 4. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Wie aus unseren<sup>1)</sup> und Behrend's<sup>2)</sup> Untersuchungen hervorgeht, ist bei den einfachen Derivaten des Ammoniaks, Hydroxylamins und Phenylhydrazins von der allgemeinen Form  $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3$  Stereoisomerie oder speciell optische Isomerie bisher nicht aufgefunden worden. Man hat danach bis jetzt keinen Grund, das Auftreten zweier enantiomorpher Configurationen für Complexe von der obigen Form anzunehmen. Da dieser Fall nur dann möglich wäre, wenn die Valenzorte der mit  $\text{R}_1, \text{R}_2$

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 2780 (diese Mittheilungen sind im Autorenregister irrtümlich unter dem Namen von Hrn. Prof. F. Krafft aufgeführt).

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 257, 203.