

106. C. Cramer. Ueber Oximidoessigsäure und den sogen. Oximidoessigäther.

(Eingegangen am 20. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Oximidoessigsäure, das erste Glied der fetten Oximidosauren, war auffallender Weise bisher noch nicht bekannt. Allerdings hat Pröpper<sup>1)</sup> eine Verbindung beschrieben, die er als den Aether der Oximidoessigsäure betrachten zu müssen glaubte; allein alle seine Versuche, diese aus Acetessigäther und rother, rauchender Salpetersäure entstandene Substanz in die Säure selbst zu verwandeln, waren erfolglos; an deren Stelle entstanden stets Zersetzungsproducte: bei der Verseifung mit Alkalien Kohlensäure und Blausäure, bei der Verseifung mit Säuren Hydroxylamin und Oxalsäure.

Vielleicht ist durch diese Resultate die Meinung erzeugt worden, die Oximidoessigsäure sei eine so zersetzliche Substanz, dass sie nach der bekannten Reaction aus Glyoxylsäure und Hydroxylamin auch nicht entstehen werde; jedenfalls ist es merkwürdig, dass sich über diese Reaction keine bestimmte Angabe in der Literatur, sondern nur eine kurze Notiz V. Meyer's<sup>2)</sup> findet, dass Glyoxylsäure und Hydroxylamin einen wohlcharakterisirten Körper liefern.

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. A. Hantzsch habe ich die Frage nach der Existenz, bezw. Darstellung der Oximidoessigsäure nochmals behandelt, zugleich auch in der Absicht, diese, nach A. Hantzsch's Nomenclatur Aldoximcarbonsäure zu nennende Verbindung auf die Existenz von zwei stereoisomeren Formen zu untersuchen. Dabei hat sich Folgendes ergeben:

Die Oximidoessigsäure entsteht mit grösster Leichtigkeit, zwar nicht aus Dibrom- oder Dichloressigsäure, wohl aber aus roher Glyoxylsäure und Hydroxylamin; sie ist eine fast ebenso beständige Säure wie z. B. die Oximidopropionsäure, konnte freilich ebenso wenig wie jene in zwei Stereoisomeren erhalten werden. Dagegen ist der sogen. »Oximidoessigäther« Pröpper's in Wirklichkeit eine zwei Wasserstoffatome weniger enthaltende Verbindung von doppeltem Moleculargewicht, — wodurch sich erklärt, dass bei deren Verseifung nicht Oximidoessigsäure entsteht.

Oximidoessigsäure,  $\text{CH:NOH.COOH}$ ,

sollte zuerst aus Dibrom- und Dichloressigsäure darzustellen versucht werden; aber weder jene noch diese reagirt in wässriger Lösung mit

<sup>1)</sup> Annal. Chem. Pharm. 222, 46.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 822.

salzsaurem Hydroxylamin, selbst nicht beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 110—120°.

Aeusserst leicht dagegen reagirt mit salzsaurem Hydroxylamin die aus der Dibromessigsäure bei mehrstündigem Erhitzen auf 140° mit der 8—10fachen Menge Wasser gewonnene Glyoxylsäure<sup>1)</sup>, welche durch Eindampfen auf dem Wasserbad zur Syrupconsistenz vom grössten Theile des gleichzeitig entstandenen Bromwasserstoffs zu befreien ist. Anfänglich wurde sie zugleich zum Zweck der Reinigung in das sehr schwer lösliche Calciumsalz verwandelt; dasselbe, in wenig Wassersuspendirt, löst sich beim Uebergiessen mit einer concentrirten Lösung der berechneten Menge von salzsaurem Hydroxylamin nach kurzer Zeit auf. Trotzdem die Lösung sauer ist, säuert man mit Vortheil mit Essigsäure an, weil die Oximidoessigsäure mit der Essigsäure besser in den Aether geht und gewinnt jene durch Verdunsten des ätherischen, essigsäuren Extractes. Allein man kann noch viel einfacher die direct erhaltene rohe, syrupöse Glyoxylsäure mit einer concentrirten Lösung der berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins zu einer homogenen Lösung anrühren und letztere nach kurzem Stehen mit Aether ausschütteln, woraus die Oximidoessigsäure in kleinen Krystallen erhalten wird. In beiden Fällen krystallisirt man sie zur Reinigung am besten aus Alkohol um, aus dem sie beim langsamen Verdunsten in langen, farblosen Nadeln anschiesst. Die lufttrockene, abgepresste Säure enthält ein Molekül Wasser:

	Gefunden	Ber. für $C_2O_3H_3N_1, H_2O$
C	22.65	22.43 pCt.
H	4.84	4.67 »

Dieses Krystallwasser entweicht schon über conc. Schwefelsäure unter Verwitterung der Krystalle zu einer weissen Masse. Eine auf diese Weise vorgenommene Wasserbestimmung ergab einen Gewichtsverlust von

	Gefunden	Ber. für $1 H_2O$
	16.94	16.82 pCt.

und die so erhaltene Verbindung war wasserfreie Oximidoessigsäure:

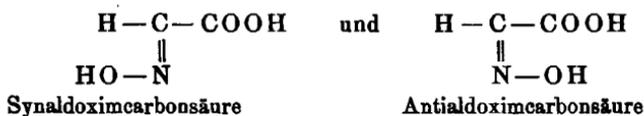
	Gefunden	Ber. für $C_2H_3O_3N$
C	27.15 —	26.96 pCt.
H	3.88 —	3.36 »
N	— 16.08	15.73 »

Die Oximidoessigsäure krystallisirt aus Wasser und Alkohol, in welchen Agentien sie sehr leicht löslich ist, in langen farblosen Nadeln. In Aether ist sie weniger leicht, in kaltem Benzol und Chloro-

<sup>1)</sup> Beilstein, S. 570.

form fast gar nicht löslich. Vollkommen wasserfreie Substanz schmilzt bei 137—138° unter lebhafter Zersetzung in Kohlensäure, Wasser und Blausäure; in dieselben Producte zerfällt sie in wässriger Lösung bei 120° im geschlossenen Rohr. Dagegen lässt sie sich unverändert aus kochendem Wasser umkrystallisiren. Concentrirte Salzsäure in der Wärme verändert sie ebenfalls nicht; mit überschüssigem Baryt entsteht erst beim anhaltenden Kochen Bariumcarbonat. Die mit Ammoniak genau neutralisirte Säure giebt mit Silbernitrat und Merkuonitrat weisse, amorphe, luftbeständige Fällungen, dagegen keine Niederschläge mit Blei-, Calcium- und Baryumsalzen, im letztern Falle auch nicht nach Zusatz von Ammoniak.

Die Versuche zur Auffindung der zwei denkbaren Stereoisomeren, welche nach der Nomenclatur von A. Hantzsch als



zu bezeichnen wären, sind erfolglos geblieben.

Trockenes Salzsäuregas, in die absolut ätherische Lösung der wasserfreien Säure eingeleitet, erzeugte keine Fällung eines salzsauren Salzes; auch hinterblieb nach dem Verdunsten des Aethers nur die ursprüngliche, von Salzsäure freie Oximidoessigsäure.

Aber es konnten auch keine verschiedenen Acetate erhalten, bezw. eine Umlagerung durch Acetylirung, wie sonst häufig beobachtet worden ist, erzielt werden. Acetylchlorid löst die trockene Säure langsam, die unverwitterte leicht und unter Salzsäureentwicklung auf. Allein beim Verdunsten der Lösung krystallisirt in beiden Fällen die unveränderte Säure vom Schmp. 137° in grossen Krystallen aus, welche bei der Analyse die entsprechenden Zahlen lieferten:

	Gefunden		Ber. für C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H <sub>2</sub> N
C	27.35	—	26.96 pCt.
H	3.51	—	3.36 >
N	—	15.74	15.73 >

Essigsäureanhydrid löst die wasserfreie Säure beim ganz gelinden Erwärmen leicht und ohne Gasentwicklung auf und ergiebt im Vacuum über Natron und concentrirter Schwefelsäure einen farblosen Syrup, der selbst nach mehrwöchentlichem Stehen nicht erstarrte, sich leicht in Wasser, Soda und Natron löste und aus alkalischer Lösung nach dem Ansäuern durch Ausäthern scheinbar unverändert gewonnen wurde. Da er sich auf keine Weise von der beigemengten Essigsäure befreien liess, wurde seine weitere Untersuchung aufgegeben.

Oximidoessigsäureäthyläther,  $\text{CH:NOH.COOC}_2\text{H}_5$ .

Da sich die Oximidoessigsäure im Vergleich zu dem oben schon erwähnten sogen. Oximidoessigäther Pröpper's als eine unerwartet beständige Verbindung erwiesen hatte, war es von Interesse, die Beziehungen zwischen beiden festzustellen; und da der letztere beim Verseifen kein fassbares Product liefert, so musste zunächst der durch Aethylirung der Säure erhaltene Aether mit dem Pröpper'schen Product verglichen werden.

Zur Darstellung des echten Oximidoessigäthers wurde die mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Oximidoessigsäure mit einer concentrirten Lösung der berechneten Menge Silbernitrat zersetzt, das gefällte Silbersalz nach dem Filtriren mit Alkohol gewaschen, scharf getrocknet und am Rückflusskühler mit einem Ueberschuss von Jodäthyl etwa eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Die über dem gebildeten Jodsilber stehende Flüssigkeit wurde abgesogen, mit Benzol nachgewaschen und hinterliess im Vacuum über Schwefelsäure ein dickes, gelbbraun gefärbtes Oel, zufolge dessen Analyse der erwartete Aethyläther der Oximidoessigsäure vorlag.

	Gefunden	Ber für $\text{C}_4\text{O}_3\text{H}_7\text{N}$
C	41.13	41.03 pCt.
H	6.39	5.99 „

Der auf diese Weise gewonnene Aether stellt ein dickes Oel von saurer Reaction dar, das sich wenig über  $100^\circ$  unter Schwärzung zu zersetzen beginnt und sich nicht nur leicht in Alkohol, Aether und Benzol, sondern auch in Wasser löst und beim Verdunsten der wässerigen Lösung bei gelinder Wärme unverändert zurückerhalten wird. Durch Alkali wird der Oximidoessigäther leicht und glatt verseift. Nach zweitägigem Stehen in alkalischer Lösung wurde angesäuert und durch Ausäthern eine erhebliche Menge der Säure vom Schmp.  $137^\circ$  gewonnen.

Durch seine Leichtlöslichkeit in Wasser und seine glatte Verseifbarkeit unterscheidet sich dieser echte Oximidoessigäther scharf von dem Pröpper'schen Producte, welches zum Vergleiche nach Pröpper's Vorschrift aus Acetessigäther und Salpetersäure dargestellt, genau den Angaben entsprechend, in Wasser nicht löslich ist und bei Verseifungsversuchen vollständig in Kohlensäure und Blausäure gespalten wird.

Danach ist die Identität der beiden Aether ausgeschlossen; es lag nunmehr zunächst der Gedanke nahe, dass dieselben Stereoisomere vorstellen möchten. Allein die hierauf bezüglichen Versuche gaben kein positives Resultat. Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die absolut ätherische Lösung beider Aether wurden weder Chlorhydrate gefällt, noch hinterblieben solche beim Verdunsten der Lö-

sungen, sondern in beiden Fällen liess sich das zurückbleibende Oel zufolge seiner Löslichkeitsverhältnisse und seines Verhaltens gegen Natron als unverändertes Product erkennen. Ebenso wenig konnten durch Behandlung der beiden Aether mit Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid identische Producte erhalten werden. Weder der echte, nach Pröpper's »Oximidoessigäther« reagirt mit den eben genannten Agentien. Beide lösen sich zwar leicht auch in Acetylchlorid ohne sichtbare Salzsäureentwicklung auf; aber nach der Zersetzung sowohl der Lösung in Acetylchlorid als auch der in Essigsäureanhydrid mit Wasser fällt der Pröpper'sche Körper sofort wieder aus, während der echte Oximidoessigäther gelöst bleibt und erst durch Ausäthern unverändert gewonnen wird. Somit blieb die Frage nach der Configuration dieser Ester ebenfalls offen und es war hiernach kaum eine andere Annahme möglich, als dass der nicht zu Oximidoessigsäure verseifbare Pröpper'sche Ester gar nicht Oximidoessigäther sei. In der That ist derselbe, wie es auch die von Pröpper ausgeführten Analysen wahrscheinlich machten, vielmehr ein durch die oxydirende Wirkung der Salpetersäure aus demselben hervorgegangenes Oxydationsproduct, dem die Constitutionsformel



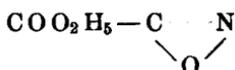
zuertheilt werden muss. Dies wird bewiesen durch die Untersuchung der

#### Einwirkung von rother, rauchender Salpetersäure auf echten Oximidoessigäther.

Selbst beim sorgfältigen, tropfenweisen Zusatz von rauchender Salpetersäure zu dem synthetisch erhaltenen Aether findet eine heftige Reaction statt, die beendet ist, sobald auf weiteren Zusatz von Salpetersäure keine rothen Dämpfe mehr entweichen. Beim Versetzen mit Wasser scheidet sich ein Oel ab, das mit Aether aufgenommen und mit Wasser solange gewaschen wird, bis keine Salpeter-, bezw. salpetrige Säure mit Jodkaliumstärke mehr nachweisbar ist. Der ätherische Rückstand ist ölig, in Wasser unlöslich, nicht glatt verseifbar und schon danach mit dem Pröpper'schen Product wahrscheinlich identisch. Dass hier eine zwei Atome Wasserstoff weniger als Oximidoessigäther enthaltende Verbindung vorlag, geht aus der von mir ausgeführten Analyse unzweideutig hervor. Aber auch die Analysen Pröpper's weisen stets einen für Oximidoessigäther viel zu niedrigen, für die obige Formel aber ebenfalls gut stimmenden Wasserstoffgehalt auf. Die Zusammensetzung entspricht also der Formel  $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_5\text{N}$ .

	Gefunden					Berechnet für C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> N
	von Pröpper			von Cramer		
	I.	II.	III.	IV.	V.	
C	41.85	41.90	—	—	41.28	41.74 pCt.
H	4.76	4.83	—	—	4.44	4.35 »
N	—	—	12.06	11.41	—	12.17 »

Eine nach der Methode von Raoult ausgeführte Moleculargewichtsbestimmung ergab, dass nicht eine Verbindung mit dem einfachen Moleculargewicht, etwa von der Formel

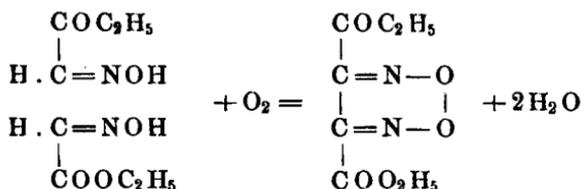


vorliegt, sondern dass das Moleculargewicht doppelt so gross ist.

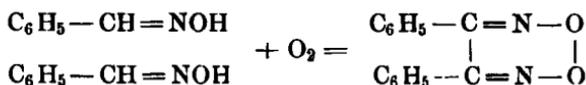
Angewandtes Benzol 15,60 g.

Angewandte Substanz	Depression	Moleculargewicht	
		Gefunden	Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub>
0.2420 g	0.346	224	230
0.4611 g	0.640	223	

Nach diesen Resultaten ist die Reaction zwischen Oximidoessigäther und rauchender Salpetersäure leicht so zu deuten, dass hierbei die zwei Wasserstoffatome der Gruppe H—C:NOH wegoxydirt werden, sodass unter Ringschliessung aus zwei Molekülen die vorliegende Verbindung entsteht nach der Gleichung:



Ein analoges Verhalten von gewissen aromatischen Oximen ist übrigens bereits beobachtet worden. So hat Scholl<sup>1)</sup> aus dem Benzaldoxim auf ähnliche Weise, nämlich durch Einleiten von Stickstofftetroxyd in seine ätherische Lösung eine ganz analog constituirte Verbindung erhalten.



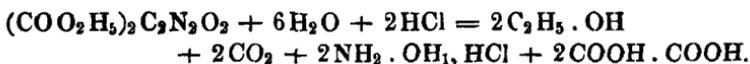
Danach ist es auch selbstverständlich, dass, wenn Oximidoessigäther durch Salpetersäure in dieses Product übergeführt wird, aus

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 2496.

Acetessigäther und Salpetersäure ebenfalls nur dieses letztere entstehen kann, da hierbei zwar jedenfalls Oximidoessigäther zuerst gebildet, aber im Entstehungszustande sogleich weiter oxydirt werden wird.

Die dem Pröpper'schen Körper zuertheilte Formel erklärt jetzt auch vollständig einige Eigenschaften, welche Pröpper an seinem »Oximidoessigäther« auffand, aber mit dieser Auffassung nicht in Uebereinstimmung bringen konnte. Zunächst seine Schwerlöslichkeit in Alkalien, welche bei keinem niedrig molecularen Oxim fehlt. Die Pröpper'sche Verbindung wird von Alkalien in der Kälte nicht merklich leichter aufgenommen als von Wasser, und wenn sie zuletzt doch in Lösung geht, so geschieht dies, wie es scheint, nur unter vollständiger Zerstörung, da beim Ansäuern kein unveränderter Aether wieder abgeschieden wird, sondern Kohlensäure entweicht und Blausäure und etwas Oxalsäure nachgewiesen werden können. Offenbar ist die Reaction keine glatte und dürfte es schwierig sein, eine einfache Gleichung für dieselbe aufzustellen.

Sodann erklärt sich auch die von Pröpper aufgefundene Spaltung beim Kochen mit Salzsäure in Hydroxylamin und Oxalsäure, statt, wie vom Oximidoessigäther zu erwarten, in Hydroxylamin und Glyoxylsäure. Pröpper hat dies allerdings durch die Annahme erklärt, dass die Glyoxylsäure hierbei in Glycolsäure und Oxalsäure gespalten werde. Allein diese Reaction ist bisher nur in alkalischer Lösung beobachtet worden; ganz abgesehen davon, ist es ihm auch nicht gelungen, die Glycolsäure nachzuweisen. Ohne irgend eine secundäre Reaction zur Erklärung heranzuziehen, lässt sich das ausschliessliche Auftreten der Oxalsäure aus dem zwei Wasserstoffatome weniger enthaltenden Oxydationsproduct des Oximidoessigäthers nach folgender Gleichung formuliren.



Ein weiterer Umstand, der die Oximnatur der Pröpper'schen Verbindung zweifelhaft erscheinen liess, war die Thatsache, dass die bei ihrer Reduction von Pröpper vergeblich gesuchte Amidoessigsäure nicht entsteht, obgleich doch bekanntlich alle Oxime bei der Behandlung mit Natriumamalgam und Essigsäure die zugehörigen Amidoverbindungen liefern. Allein ein Körper von der obigen Formel, welcher gar kein Oxim mehr ist, braucht durchaus nicht nothwendigerweise zu Amidoessigsäure reducirt zu werden; wahrscheinlich erleidet er in saurer Lösung einfach die mit Salzsäure beobachtete Spaltung.

Endlich sind von Pröpper salzartige Verbindungen durch Fällen mit Natron bezw. Ammoniak dargestellt, analysirt und für Salze des Oximidoessigäthers gehalten worden. Bei Wiederholung dieser Ver-



oximidoessigäther  $\text{Cl.CNOH.COOC}_2\text{H}_4$  in der That diese Constitution. Derselbe löst sich nicht nur leicht in Wasser auf, wie der echte Oximidoessigäther und wird daraus beim Verdunsten an der Luft unverändert wieder zurückerhalten, sondern ist auch nach Pröpper's Analysen unzweifelhaft nach obiger Formel zusammengesetzt:

Pröpper's Analyse des Chloroximidoessigäthers.

		Gefunden					Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_6\text{ClNO}_3$
C	31.69	—	—	—	—	—	31.68 pCt.
H	4.01	—	—	—	—	—	3.96 »
Cl	—	23.34	23.91	23.36	—	—	23.43 »
N	—	—	—	—	10.08	10.11	9.24 »

Dieser letztere Umstand, dass das leicht zu reinigende, weil krystallisirende Product der Einwirkung von Salpetersäure auf Monochloracetessigäther in der That Chloroximidoessigäther ist, hat gerade Pröpper zu dem naheliegenden Irrthum verleitet, in dem analog aus Salpetersäure und Acetessigäther gebildeten Product den Oximidoessigäther zu erblicken und die wenig gut stimmenden Analysen auf die Unreinheit des schwer zu reinigenden Oeles zurückzuführen. Ausserdem ist zu berücksichtigen, dass Pröpper's Entdeckung in die Zeit fiel, als gerade erst durch V. Meyer die ersten Oxime erhalten, ihre Eigenschaften also noch sehr wenig bekannt waren.

Zürich, Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

### 107. Heinrich Schiffer; Ueber einige Derivate der Gallussäure und des Pyrogallols.

(Eingegangen am 20. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bereits vor geraumer Zeit habe ich auf Veranlassung von Prof. A. Hantzsch einige Versuche unternommen, hochwerthige Phenole darzustellen, von denen damals nur das von Nietzki entdeckte symmetrische Tetraoxybenzol bekannt war. Da dieses Ziel indess nicht erreicht wurde und Versuche ganz ähnlicher Art inzwischen bereits von W. Will bzw. C. Schlör veröffentlicht worden sind, so beschränke ich mich im Wesentlichen auf die Beschreibung der zu dem erwähnten Zwecke dargestellten Verbindungen.