

135. H. G. Söderbaum: Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf Dibrombrenztraubensäure.

(Eingegangen am 5. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer im Laboratorium des Hrn. Professor A. Hantzsch in Zürich ausgeführten, vor etwa Jahresfrist veröffentlichten Arbeit über die Dioximidobernsteinsäure¹⁾ ist gezeigt worden, dass die genannte Säure in zwei, aller Wahrscheinlichkeit nach raumisomeren Modificationen auftritt, welche gemäss der von Hantzsch neuerdings vorgeschlagenen Nomenclatur stereoisomerer Stickstoffverbindungen²⁾ als Syn- resp. Anti-dioximidobernsteinsäure zu bezeichnen sind. Später habe ich nun diese Untersuchung auch auf die um die Elemente eines Moleküls Kohlensäure ärmere, durch Einwirkung von 2 Mol. Hydroxylamin auf 1 Mol. Dibrombrenztraubensäure unschwer darzustellende



ausgedehnt und dabei gefunden, dass in der That auch von diesem Körper wenigstens zwei gut charakterisirte Isomere existiren und isolirt werden können, von denen die labilere, niedrig schmelzende Form als directes Einwirkungsproduct entsteht, während aus dieser die stabilere, hochschmelzende Modification durch die Einwirkung umlagernder Reagentien, durch Erwärmen oder sogar durch spontane Umwandlung gebildet wird.

Hrn. Prof. Hantzsch, der mir diese, sein eigenes Arbeitsgebiet berührende Untersuchung mit liebenswürdiger Bereitwilligkeit überliess, bin ich dafür zu grossem Danke verpflichtet.

Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf Dibrombrenztraubensäure liegt in der Literatur schon von anderer Seite eine, wenn auch nur beiläufige Notiz vor, und zwar von O. Nastvogel in seiner im Jahre 1888 veröffentlichten Abhandlung »Ueber die Verbindungen der Dibrombrenztraubensäure mit den Hydrazinen.«³⁾ Nach dem genannten Forscher liefert Hydroxylamin mit der betreffenden Säure »ein syrupöses bromhaltiges Product, welches wahrscheinlich das einfache Oxim ist«. Ich kann diese Angabe Nastvogel's insofern nicht bestätigen, als bei Innehaltung der gleich zu besprechenden Versuchsbedingungen stets nur feste oder doch schnell erstarrende, halogenfreie Producte entstanden; allein damit will ich selbstverständlich keineswegs bestreiten, dass unter gewissen Um-

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 1215.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 3479.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 248, 86.

ständen, zu deren näherer Ermittlung ich jedoch vor der Hand keinen Anlass hatte, auch der von Nastvogel erwähnte bromhaltige Körper erhältlich sei.

I. Primäre Dioximidopropionsäure.

Je 60 g Dibrombrenztraubensäure, 48 g salzsaures Hydroxylamin und 80—90 g wasserfreies Natriumcarbonat wurden in den eben genügenden Mengen Wassers gelöst und die Lösungen bei niedriger Temperatur vorsichtig gemischt. Nach ein- bis zweitägigem Stehen der gesammten Lösung bei etwa 10—15° fing ein in Würfeln oder grossen, vierseitigen Tafeln krystallisirendes Natriumsalz der primären Dioximidopropionsäure an sich abzuscheiden. Sobald sich die Menge desselben nicht weiter merklich vermehrte, wurden die Krystalle von der Mutterlauge getrennt und in verdünnter Schwefelsäure aufgenommen. Durch vier- bis fünfmaliges Extrahiren der schwefelsauren Lösung mit Aether und vorsichtiges Verdampfen des Aetherauszuges zunächst auf dem Wasserbade, dann im Vacuum-Exsiccator liess sich die primäre Dioximidopropionsäure in freiem Zustande gewinnen. Vorausgesetzt, dass ganz reine Dibrombrenztraubensäure als Ausgangsmaterial verwendet wurde, war die so dargestellte Oximidosaure bereits ohne Weiteres so gut wie vollkommen rein und für die meisten Zwecke anwendbar. Zur Analyse wurde sie indessen noch durch abermaliges Auflösen in Aether, Verdunsten des Lösungsmittels und Abpressen der ausgeschiedenen Krystallmasse auf porösem Thon gereinigt.

Sie krystallisirt mit 1 Molekül Wasser in rein weissen rosettenförmig gruppirten Nadelchen, welche bei etwa 80° sintern, dann unter Abgabe von Wasser wieder fest werden und bei 141—143° unter Aufblähen schmelzen, um bald darauf zu verkohlen. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, in Benzol fast unlöslich. Ihre wässrige Lösung reagirt stark sauer und erzeugt mit Ferrichlorid eine intensiv blutrothe Färbung, mit Ferrosulfat unter Zusatz von sehr wenig Natronlauge eine unbeständige, dunkelviolette Färbung und mit Kupferacetat einen amorphen, olivengrünen Niederschlag.

Das Krystallwasser entweicht im Exsiccator über Schwefelsäure.

Ber. für $C_3H_4N_2O_4 + H_2O$	Gefunden	
	I.	II.
H_2O 12.00	11.43	11.65 pCt.

Die Analyse der entwässerten Substanz bestätigte die erwartete Formel:

Ber. für $C_3H_4N_2O_4$	Gefunden		pCt.
	I.	II.	
C 27.27	27.25	—	pCt.
H 3.03	3.20	—	
N 21.21	—	21.26	

Eine Moleculargewichtsbestimmung, nach der kryoskopischen Methode mit Wasser als Lösungsmittel ausgeführt, hat Folgendes ergeben:

Substanz	Wasser	Depression	Moleculargewicht	
			Gefunden	Berechnet
0.7221 g	15.27 g	0.797°	112.7	132

Die primäre Dioximidopropionsäure ist eine starke einbasische Säure, welche mit den meisten Metallradicalen wohl charakterisirte, oft schön krystallisirende Salze von der allgemeinen Formel $\text{CH}(\text{NOH}) \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{COOR}'$ liefert. Theils um die Säure näher zu charakterisiren, theils um ihre einheitliche Natur zu prüfen, sind die folgenden Salze dargestellt und analysirt worden.

Das Natriumsalz, $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4\text{Na} + 3\text{H}_2\text{O}$, entsteht, wie schon oben erwähnt, bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Dibrombrenztraubensäure bei gewöhnlicher Temperatur. Es stellt grosse, farblose, würfelähnliche Krystalle oder dicke, vierseitige Tafeln dar, die beim Erhitzen auf 100° ihr Krystallwasser abgeben.

Ber. für $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4\text{Na} + 3\text{H}_2\text{O}$		Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	17.31	17.29	—	—	— pCt.
H	4.33	4.48	—	—	»
N	13.46	—	13.28	—	»
Na	11.05	—	—	11.27	»
$3\text{H}_2\text{O}$	26.56	—	—	—	26.83 »

Das Ammoniumsalz, $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4\text{H}_4\text{N}$, bildet eine weisse, in Wasser sehr leicht lösliche Krystallmasse von strahliger Structur. Die Analyse der bei 70° getrockneten Substanz ergab:

Ber. für $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_4$		Gefunden
N	28.19	28.26 pCt.

Das Silbersalz, $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4\text{Ag}$, wird durch Zusatz von Silbernitrat zu einer wässrigen Lösung der freien Säure oder deren Ammonsalz gefällt. Das ziemlich lichtbeständige Salz bildet gelblich weisse, zu Büscheln oder kugelförmigen Aggregaten vereinigte Nadelchen.

Ber. für $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4\text{Ag}$		Gefunden
Ag	45.12	44.68 pCt.

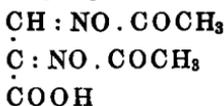
Das Calciumsalz, $(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4)_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$, durch Neutralisiren der freien Säure mit Calciumcarbonat dargestellt, bildet feine, weisse, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Das Krystallwasser entweicht bei 100° vollständig.

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_8\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$		Gefunden
Ca	11.83	11.39 pCt.
$2\text{H}_2\text{O}$	10.65	10.94 »

Das Baryumsalz, $(C_3H_3N_2O_4)_2Ba + 5H_2O$, wurde aus der Säure und Baryumcarbonat gewonnen. Dicke, in Wasser lösliche Tafeln, die bei 80° unter Gelbfärbung ihr Krystallwasser verlieren.

Ber. für $C_6H_6N_4O_8Ba + 5H_2O$	Gefunden
Ba 27.98	27.93 pCt.
$5H_2O$ 18.41	18.06 ,

Einwirkung von Essigsäureanhydrid. Diacetylverbindung. Die entwässerte, fein gepulverte Säure wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid unter häufigem Umschütteln behandelt. Sobald Alles in die Lösung gegangen war, wurde die Flüssigkeit im Vacuum über Kali verdampft. Nach kurzer Zeit schieden sich farblose, sechsseitige Tafeln aus, welche bei 135° unter Gasentwicklung schmolzen. Die neue Verbindung ist der Analyse zufolge als ein Diacetat der Dioximidopropionsäure:



aufzufassen.

	Berechnet für $C_7H_8N_2O_6$	Gefunden	
		I.	II.
C	38.89	38.98	— pCt.
H	3.70	4.02	— ,
N	12.96	—	13.29 ,

Es mag hier hervorgehoben werden, dass eben dasselbe Diacetat gleichfalls entsteht, wenn die Einwirkung von Essigsäureanhydrid bei höherer Temperatur, z. B. bei $50-60^\circ$ oder sogar bei $90-100^\circ$ stattfindet.

Die Substanz ist in Alkohol, Aether und Chloroform löslich, in Benzol unlöslich. In einer kleinen Menge Wasser löst sie sich zunächst klar auf, wird aber schon nach einigen Augenblicken in Verbindung mit 1 Mol. Wasser wieder ausgeschieden. Das so erhaltene Hydrat krystallisirt in kleinen, vierseitigen, dicken Tafeln, die bei 80° erweichen und bei $90-92^\circ$ unter starker Gasentwicklung schmelzen. Es verliert das Wassermolekül schon beim Stehen über Schwefelsäure.

Ber. für $C_7H_8N_2O_6 + H_2O$	Gefunden
H_2O 7.69	7.67 pCt.

Beim Behandeln mit mehr Wasser geht indessen auch dieses Hydrat in Lösung und es tritt allmählich Verseifung ein. Allein bemerkenswerther Weise erhält man so nicht die ursprüngliche primäre Dioximidopropionsäure in unverändertem Zustande zurück, sondern die isomere, unten näher zu besprechende secundäre Säure, welche durch ihren Schmelzpunkt (172°), sowie durch ihre abweichenden Löslichkeitsverhältnisse identificirt wurde.

Beim Behandeln der Diacetylverbindung mit Sodalösung oder Natronlauge wurde durch nachheriges Ansäuern und Ausäthern der Lösung, ausser Essigsäure, ebenfalls nur die secundäre Dioximidopropionsäure als Spaltungsproduct gewonnen.

Wird die Diacetylverbindung in einem Schwefelsäurebade auf 130—140°, d. h. bis zur beginnenden Verflüssigung erhitzt, so tritt eine stürmische Zersetzung ein, indem Kohlendioxyd (mit Barytwasser nachgewiesen) und Essigsäure abgespalten werden. Nach beendigter Gasentwicklung wurde als Rückstand ein beinahe farbloses, nach Essigsäure stark riechendes Oel erhalten, welches im Exsiccator über Kali getrocknet und starker Winterkälte ausgesetzt, ohne Schwierigkeit zu einer aus zolllangen, farblosen Nadeln bestehenden Krystallmasse erstarrte. Die durch Aufstreichen auf poröse Thonscherben völlig getrocknete Substanz schmolz bei 46° ohne Gasentwicklung. Die Analyse führte zu Werthen, welche mit der empirischen Formel $C_4H_4N_2O_2$ stimmen:

Ber. für $C_4H_4N_2O_2$	Gefunden
N 25.00	25.14 pCt. ¹⁾

Auf die Constitution dieses Körpers soll unten näher eingegangen werden, da, wie später gezeigt wird, ein völlig identisches Product bei der directen Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die secundäre Dioximidopropionsäure entsteht.

Die Einwirkung von Acetylchlorid auf die primäre Dioximidopropionsäure lieferte kein günstiges Resultat, da die Säure gegen dieses Reagens eine sehr unliebsame Empfindlichkeit zeigte. Bei gewöhnlicher Temperatur mit Acetylchlorid stehen gelassen, wurde sie in den meisten Fällen grösstentheils verharzt unter Bildung von gelbbraunen schmierigen Producten. Bei 0° verlief die Reaction zwar etwas günstiger, insofern als eine allerdings nicht sehr erhebliche Quantität eines krystallisirenden, in analysenreinem Zustande zu isolirenden Diacetates gewonnen wurde. Immerhin entstanden aber auch so beträchtliche Mengen eines zähen, unerquicklichen Oeles.

Die genannte Acetylverbindung wurde durch Aufstreichen auf Thon und wiederholtes Befeuchten mit Aether von der Mutterlauge befreit. Eine Reinigung durch fractionirtes Krystallisiren liess sich wegen der geringen Ausbeute nicht bewerkstelligen. Ihr Schmelzpunkt wurde gewöhnlich etwas niedriger (bei 128—129°) gefunden als der des mittels Essigsäureanhydrids dargestellten Diacetates, was wohl auf Spuren anhaftender, die Analyse jedenfalls nicht beeinflussender Verunreinigungen zurückzuführen ist. In Bezug auf Krystallform und Löslichkeitsverhältnisse sowie in ihrem Verhalten gegen Reagentien zeigt sie indessen eine genaue Uebereinstimmung mit der oben be-

¹⁾ Betr. der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung siehe sub II.

schriebenen, bei 135° schmelzenden Diacetylverbindung, und namentlich zerfällt sie beim Verseifen ganz wie diese in Essigsäure und das secundäre Oxim, weshalb die beiden Körper zweifelsohne als identisch zu bezeichnen sind.

Eine Analyse ergab:

Ber. für C ₇ H ₈ N ₂ O ₆	Gefunden
N 12.96	13.13 pCt.

Einwirkung von Salzsäure. Wird die primäre Dioximidopropionsäure in Wasser gelöst und Chlorwasserstoffgas in die Lösung eingeleitet, so färbt sich diese allmählich gelb unter gleichzeitiger Entwicklung von Kohlendioxyd und Cyan. Das Oxim zerfällt somit wenigstens theilweise im Sinne der Gleichung:

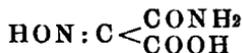


Ueber die umlagernde Wirkung, welche wässrige Salzsäure auf die primäre Dioximidopropionsäure ausübt, siehe unten.

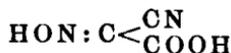
Einwirkung von Alkalien. Wenn die Säure mit starker Kalilauge am Rückflusskühler gekocht wurde, trat nach etwa einer halben Stunde starke Ammoniakentwicklung ein. Nachdem dieselbe nachgelassen hatte — wozu vier- bis fünfständiges Kochen erforderlich war — wurde die Lösung mit Essigsäure neutralisirt, filtrirt und mit Alkohol versetzt. Es fiel dabei das charakteristische, anfangs ölige, bald aber zu weissen Blättchen erstarrende Kaliumsalz der Isonitrosomalonsäure aus.

Ber. für C ₃ HNOK ₂ + ½ H ₂ O	Gefunden
K 35.84	36.43 pCt.

Die Bildung der Isonitrosomalonsäure lässt sich leicht erklären durch die Annahme, dass die Reaction in der ersten Stufe derart verläuft, dass die Dioximidopropionsäure entweder in das isomere Halbamid der Isonitrosomalonsäure:



umgelagert wird, oder aber in Wasser und Cyanisonitrosoessigsäure



II. Secundäre Dioximidopropionsäure.

Die Umsetzung zwischen Hydroxylamin und Dibrombrenztraubensäure ist bei gewöhnlicher Temperatur nie eine vollständige. Wird die von dem zunächst ausgeschiedenen Natriumsalze abgeessene Mutterlange im Wasserbade auf 50—60° erwärmt, dann mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether mehrmals ausgeschüttelt, so lässt

sich nach dem Verdampfen der ätherischen Lösung eine neue Quantität der Dioximidopropionsäure gewinnen. Das so erhaltene Product ist indessen mit dem oben beschriebenen primären Oxim nicht identisch, sondern stellt eine neue und zwar die stabilere Modification dar, die vorläufig als die secundäre Dioximidopropionsäure bezeichnet werden mag.

Diese unterscheidet sich von der primären Säure vor Allem durch ihren höheren Schmelzpunkt (172°), sowie durch ihre geringere Löslichkeit in Wasser und Aether. Ausser in der eben erwähnten Weise lässt sie sich auch durch Behandeln der primären Säure mit Chlorwasserstoff oder sogar durch spontane Umlagerung derselben erhalten.

Die Umwandlung mittels Chlorwasserstoff wird am vortheilhaftesten derart bewerkstelligt, dass man die primäre Säure in möglichst wenig kaustischem Ammoniak löst und die Lösung unter Eiskühlung mit starker Salzsäure übersättigt. Es scheidet sich dabei der secundäre Körper als ein weisses, schweres Krystallpulver aus, welches durch wiederholtes Auflösen in Ammoniak und Fällern mit verdünnter Schwefelsäure leicht gereinigt werden kann.

Beim mehrwöchentlichen Stehen der primären Säure im Exsiccator büsst dieselbe allmählich ihre Leichtlöslichkeit in Wasser ein, was auf ihrer partiellen Umwandlung in die secundäre Säure beruht. Dabei wurde allerdings der Schmelzpunkt des Präparates kaum merklich erhöht, allein beim Digeriren der Substanz mit kaltem Wasser konnte die noch unveränderte primäre Säure entzogen werden, und das Isomere blieb in der Form eines weissen, schwerlöslichen Pulvers zurück, welches nunmehr den höheren Schmelzpunkt besass. Aus 2.2 g des primären Körpers wurde auf diese Weise nach etwa dreiwöchentlichem Aufbewahren nicht weniger als 1.5 g an reinem secundärem Oxim gewonnen.

Die nach der einen oder anderen Methode dargestellte secundäre Dioximidopropionsäure bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, welches in wasserfreiem Zustande bei etwa 172° unter Aufblähen verkohlt. In Alkohol ist sie ziemlich, in Wasser und Aether schwer löslich, in Benzol und Chloroform unlöslich. Besonders charakteristisch ist ihr Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure, durch welche sie aus ihrer ammoniakalischen Lösung in der Gestalt von langen, feinen, biegsamen Nadeln ausgeschieden wird — ein Verhalten, das, beiläufig bemerkt, ein vorzügliches Mittel zur Reindarstellung und Erkennung der Säure darbietet. Die erwähnten Nadeln schmelzen bei etwa 156° und enthalten Krystallwasser, welches jedoch schon beim Abpressen an der Luft so schnell entweicht, dass auf eine exacte Wasserbestimmung verzichtet werden musste.

Die Analyse der wasserfreien Substanz ergab die folgenden Werthe:

	Ber. für $C_3H_4N_2O_4$	Gefunden			pCt.
		I.	II.	III.	
C	27.27	27.27	—	—	
H	3.03	3.46	—	—	›
N	21.21	—	21.18	20.96	›

Moleculargewichtsbestimmung:

Substanz	Wasser	Depression	Moleculargewicht	
			Gefunden	Berechnet
0.230 g	15.65 g	0.253 ^o	110.4	132

Die secundäre Dioximidopropionsäure ist, ganz wie das Isomere, eine starke einbasische Säure. In ihrem Verhalten gegen Ferrichlorid, Ferrosulfat und Kupferacetat, sowie gegen mehrere andere Metallsalze ist sie von der isomeren Säure kaum zu unterscheiden. Bestimmt verschieden in Bezug auf Krystallform oder Wassergehalt sind indessen die im Folgenden kurz beschriebenen Salze.

Das Natriumsalz, $C_3H_3N_2O_4Na + 2H_2O$, krystallisirt in feinen, weissen Nadeln, die in warmem Wasser leicht, in kaltem schwerer löslich sind. Das Krystallwasser ging noch bei 70^o nicht fort. Bei 100^o trat Dunkelfärbung und erheblicher Gewichtsverlust ein.

	Ber. f. $C_3H_3N_2O_4Na + 2H_2O$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	18.95	18.99	—	
H	3.68	3.74	—	›
Na	12.10	—	12.09	›

Das Ammoniumsalz, $C_3H_3N_2O_4H_4N$, bildet kurze, sechsseitige Prismen oder dicke, vierseitige, schiefwinklige Tafeln. Es ist in Wasser etwas schwerer löslich als das isomere Salz.

	Ber. für $C_3H_7N_3O_4$	Gefunden
N	28.19	28.47 pCt.

Das Silbersalz, $C_3H_3N_2O_4Ag + 2H_2O$, bildet, frisch gefällt, einen voluminösen, gallertartigen Niederschlag, welcher sich alsbald in flache, seidenglänzende Nadeln umsetzt. Das Krystallwasser konnte durch Erhitzen auf 70^o fast vollständig ausgetrieben werden. Bei höherer Temperatur nahm das Gewicht wegen eintretender Zersetzung noch weiter ab.

	Ber. für $C_3H_3N_2O_4Ag + 2H_2O$	Gefunden	
		I.	II.
Ag	39.20	39.18	38.88 pCt.
2H ₂ O	13.10	12.62	— ›

Das Calciumsalz, $(C_3H_3N_2O_4)_2Ca + 4H_2O$, aus der freien Säure und Calciumcarbonat dargestellt, bildet kleine, farblose, in

Wasser verhältnissmässig schwerlösliche Krystalle von rhomboëdrischem Habitus.

Ber. für $C_6H_6N_4O_8Ca + 4H_2O$		Gefunden
Ca	10.70	10.80 pCt.
$4H_2O$	19.25	19.48 »

Das Baryumsalz, $(C_3H_3N_2O_4)_2Ba + 2H_2O$, ist ebenfalls ziemlich schwerlöslich und stellt ein aus kurzen, sechsseitigen Prismen bestehendes Krystallpulver dar.

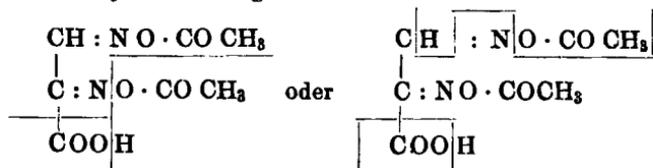
Ber. für $C_3H_3N_2O_4Ba + 2H_2O$		Gefunden		
		I.	I.	III.
C	16.56	16.30	—	— pCt.
H	2.30	2.36	—	— »
Ba	31.46	—	31.30	31.51 »

Einwirkung von Essigsäureanhydrid. Das Verhalten der secundären Dioximidosäure gegen dieses Reagens wurde bei verschiedenen Temperaturgraden und zwar bei 15° , $50-60^\circ$ und $90-100^\circ$ untersucht. In allen diesen Fällen resultirten untereinander völlig identische Producte. Nachdem alles Oxim in Lösung gegangen war, wurde im Vacuum über Kali bei gewöhnlicher Temperatur verdampft und so nach einiger Zeit eine in langen, breiten, etwas gezackten Nadeln krystallisirende Substanz erhalten, die bei 46° schmolz und mit dem früher besprochenen Spaltungsproduct des bei 135° schmelzenden Diacetates in jeder Hinsicht identisch war. Der so gewonnene Körper ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Er verflüchtigt sich merklich schon bei gewöhnlicher Temperatur und wird von alkalischen Flüssigkeiten unter Entwicklung von Cyangeruch besonders leicht zersetzt.

Die Analyse führte zu der empirischen Formel $C_4H_4N_2O_2$:

Ber. für $C_4H_4N_2O_2$		Gefunden	
		I.	II.
C	42.86	42.40	— pCt.
H	3.57	4.32	— »
N	25.00	—	24.75 »

Da der Körper, wie schon angegeben, auch aus der Diacetylverbindung des primären Oxims entsteht und zwar unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Essigsäure:



so kann ihm wohl kaum eine andere Constitutionsformel ertheilt werden als die folgende:



umsomehr, als zur Annahme einer Atomverschiebung bis jetzt keine Veranlassung vorliegt. Er wäre demnach als ein Acetat des Oximidoacetonitrils zu bezeichnen.

Die Entstehung dieser Verbindung beim Acetyliren der secundären Dioximidopropionsäure lässt sich ungezwungen durch die Annahme erklären, dass zunächst auch hier eine Diacetylverbindung gebildet werde, die jedoch aus gewissen, wahrscheinlich auf eine verschiedene stereochemische Configuration zurückzuführenden Gründen schon bei gewöhnlicher Temperatur denselben Zerfall erleidet, zu dessen Erzielung bei dem Isomeren ein viel höherer Wärmegrad erforderlich ist.

Die Einwirkung von Acetylchlorid auf die secundäre Säure geht sehr langsam von Statten. Nach mehrtägigem Digeriren wurde schliesslich ein Product erhalten, welches theils aus einer Acetylverbindung, theils aber aus unangegriffener Säure bestand. Das durch Aufstreichen auf Thon getrocknete Gemisch wurde mittels Aether getrennt, worin die Acetylverbindung leicht löslich, die Oximidosäure hingegen schwer löslich ist. Der Aetherauszug hinterliess beim Verdunsten farblose Nadeln oder Prismen, die bei etwa 90° schmolzen, beim Aufbewahren im Exsiccator indessen Wasser verloren und nachher den Schmelzpunkt 133° zeigten.

Ber. für $C_7H_8N_2O_6 + H_2O$	Gefunden
H_2O 7.69	7.48 pCt.

Die Analyse des entwässerten Körpers ergab:

Ber. für $C_7H_8N_2O_6$	Gefunden
N 12.96	13.28 pCt.

Beim Verseifen wurde neben Essigsäure secundäre Dioximidopropionsäure erhalten. Die Verbindung ist nach alledem mit dem aus der primären Säure und Essigsäureanhydrid dargestellten Diacetate identisch.

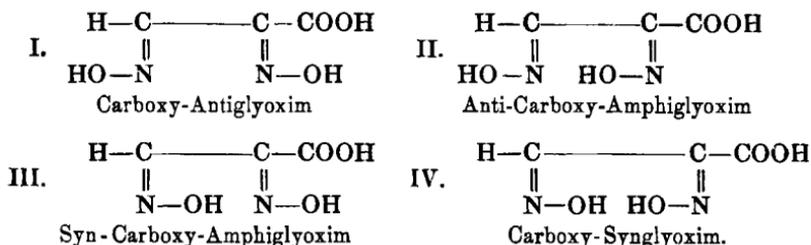
Gegen concentrirte Kalilauge verhält sich die secundäre Säure genau in derselben Weise wie die primäre, d. h. sie spaltet langsam 1 Mol. Ammoniak ab und wird nach mehrstündigem Kochen in das Kaliumsalz der Isonitrosomalonsäure übergeführt.

Ber. für $C_3HNO_5K_2 + \frac{1}{2}H_2O$	Gefunden
N 6.42	6.61 pCt.

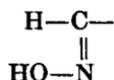
Berücksichtigt man die Bildungsweisen und Eigenschaften der beiden soeben beschriebenen Dioximidopropionsäuren, vor allen Dingen aber die leichte Umwandelbarkeit der einen Säure in die andere, so wird man ihre Isomerie kaum auf Anderes als auf stereochemische Verhältnisse zurückführen können, eine Annahme, die allerdings durch fortgesetzte Untersuchungen näher zu begründen ist. Falls sich indessen diese Vermuthung als zutreffend erweisen wird, so bleibt noch die Frage nach der Configuration der betreffenden Körper zu erledigen.

Allein in dieser Hinsicht gestatten die bisher ermittelten Thatsachen, zumal unter Berücksichtigung der an anderen Oximen gemachten Beobachtungen, schon jetzt, gewisse Schlüsse, wenn auch nicht mit absoluter Sicherheit, so doch mit einiger Wahrscheinlichkeit zu ziehen.

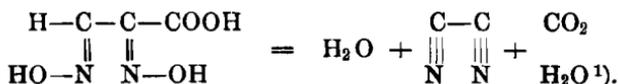
Für die Dioximidopropionsäure sind nach der bekannten Hantzsch-Werner'schen Hypothese nicht weniger als vier verschiedene Configurationen denkbar, welche durch die folgenden räumlich gedachten Formeln veranschaulicht werden können:



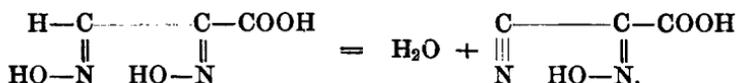
Da, wie aus der früheren, oben citirten Untersuchung hervorgeht, die Antidioximidobernsteinsäure beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid schon in der Kälte glatt in Wasser, Kohlendioxyd und Dicyan zerfällt, und da überdies die Gruppe



sehr leicht durch Essiganhydrid Nitril liefert, so dürfte man wohl erwarten, dass auch die Antidioximidopropionsäure (I) unter ähnlichen Bedingungen einer analogen Zersetzung wenigstens bei erhöhter Temperatur unterliegen würde im Sinne der Gleichung:



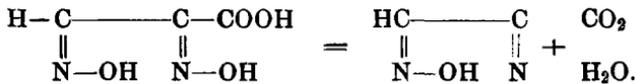
Dagegen würde aus denselben Gründen das Amphidioxim mit Nachbarstellung zwischen Wasserstoff und Hydroxyl (II) zunächst nur unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser in die schon bekannte Cyanoximidoessigsäure übergehen:



¹⁾ Wie oben erwähnt, erleidet die Dioximidopropionsäure thatsächlich eine derartige Zersetzung beim Einwirken von Chlorwasserstoffgas in wässriger Lösung, woraus man schliessen könnte, dass hier eine Umlagerung in die Anticonfiguration vorausgehe.

Eine weitere Abspaltung auch von Kohlendioxyd wäre dagegen nicht sehr wahrscheinlich, und zwar deshalb nicht, weil die genannte Cyanoximidosäure sogar gegen kochendes Essigsäureanhydrid ziemlich resistent ist.

Im Gegentheil würde das zweite mögliche Amphidioxim mit Nachbarstellung zwischen Carboxyl und Hydroxyl (III), bezw. dessen in erster Hand gebildetes Acetat verhältnissmässig leicht Kohlendioxyd und Wasser bezw. Essigsäure abspalten:



Man würde so zum Oximidoacetonitril oder dessen Acetylderivat gelangen. Im letzteren Sinne reagirt nun in der That, wie oben gezeigt, die secundäre Dioximidopropionsäure.

Was schliesslich die Synconfiguration (IV) betrifft, so würde dieselbe in Analogie mit der Syndioximidobernsteinsäure zwar an sich ziemlich labil sein, aber dabei mit Essigsäureanhydrid ein relativ beständiges Diacetat liefern, ohne weder Kohlendioxyd noch Wasser spontan abzuspalten. Dies trifft eben für die primäre Dioximidopropionsäure zu, deren Acetylderivat sich ohne Schwierigkeit isoliren lässt und erst bei 130—140° unter Abgabe von Essigsäure und Kohlendioxyd zerfällt.

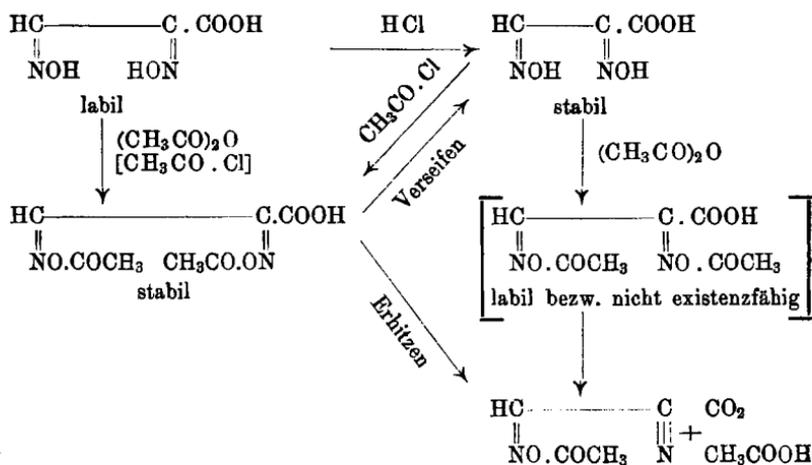
Da jedenfalls das Acetat der primären (Syn-) Dioximidosäure stabiler, d. h. zum Zerfall weniger geneigt ist als das der secundären (Amphi-) Säure, so ist es leicht erklärlich, dass jenes unter Umständen, z. B. unter dem Einflusse des umlagernd wirkenden Acetylchlorids, auch aus der an sich stabileren Amphisäure entstehen kann. Die Acetate verhalten sich somit hinsichtlich ihrer Stabilität gewissermaassen gerade umgekehrt wie die freien Oxime selbst, was ja auch sonst mehrmals beobachtet worden ist.

Dass die eben erwähnte Diacetylverbindung der primären Oximidosäure beim Verseifen immer in die secundäre Säure übergeht, kann bei der grossen Labilität des erstgenannten Oxims wohl kaum Wunder nehmen.

Den bisher beobachteten Thatsachen zufolge ist somit die primäre Dioximidopropionsäure als Carboxy-Synglyoxim, die secundäre hingegen als Syn-Carboxy-Amphiglyoxim zu bezeichnen. Ihre Configuration wäre demnach mit derjenigen der beiden homologen, von Nussberger dargestellten Methylglyoximcarbonsäuren¹⁾ völlig analog.

¹⁾ Vgl. A. Hantzsch: Zur Nomenclatur stereoisomerer Stickstoffverbindungen etc. Diese Berichte XXIV, 3485.

Folgende Tabelle soll die Uebergänge und die Zersetzungen der beiden isomeren Dioximidopropionsäuren veranschaulichen.



Upsala, im März 1892.

136. O. Wallach: Ueber Camphen und Camphersäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 8. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer seiner sehr umfangreichen Abhandlungen über die Terpene äusserte sich Brühl im Jahre 1888: Die Eigenschaften des Camphens deuteten darauf hin »dass dem bemerkenswerther Weise festen Camphen eine von allen übrigen flüssigen Terpenen gänzlich abweichende Constitution zukommt, dass es ein gesättigter Körper ist, ohne jede Aethylenbindung u. s. w.«¹⁾ und weiter sagt er²⁾: »Alle Thatsachen, die chemischen, wie die physikalischen bestätigen also mit vollkommener Uebereinstimmung den Schluss, dass das Camphen ein gesättigter Körper — ohne Aethylenbindungen — ist, während sich gegen diese Auffassungsweise und für die Anwesenheit von Aethylengruppen nicht ein einziges Argument anführen lässt.«

Auf die Unrichtigkeit dieser Behauptungen von Brühl habe ich bald darauf aufmerksam gemacht³⁾ und nachgewiesen »aus der

¹⁾ Diese Berichte XXI, 158.

²⁾ Diese Berichte XXI, 162.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 245, 208 und 252, 140.