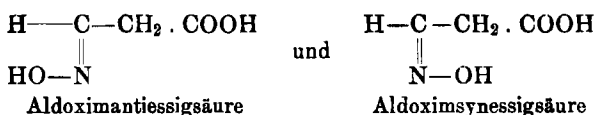


278. A. Hantzsch. Die Configuration der Aldoximessigsäure
(β -Oximidopropionsäure).

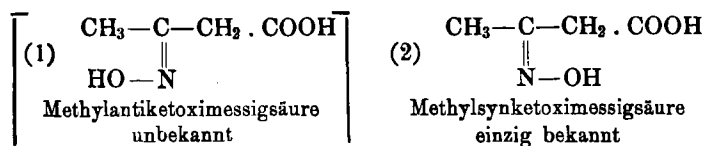
(Eingegangen am 4. Juni; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Ob der einzige Vertreter der β -Aldoximsäuren, die v. Pechmann als Oxim der Formyllessigsäure erhaltene β -Oximidopropionsäure $H-CNOH-CH_2 \cdot COOH^1)$ oder nach meiner Nomenclatur Aldoximessigsäure, in den beiden stereoisomeren Configurationen, der



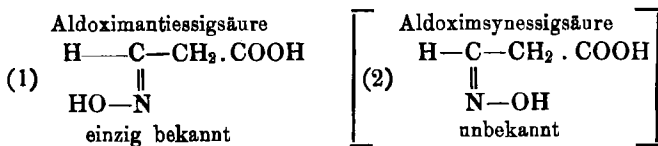
bestehen könnte, bezw. welcher Raumformel die bisher einzig bekannte Modification entspricht, war noch nicht bekannt, indess aus verschiedenen Gründen zu ermitteln wünschbar.

Vor allem wegen des Vergleiches dieser β -Aldoximcarbonsäure mit den ihr nächst verwandten β -Ketoximsäuren, und speciell mit dem Oxim der Acetessigsäure, dessen stereochemische Verhältnisse bekanntlich folgendermaassen ausgedrückt werden:



Mit anderen Worten, es war zu untersuchen, ob bei den beiden Oximen $H-CNOH-CH_2 \cdot COOH$ und $CH_3-CNOH-CH_2 \cdot COOH$, welche sich durch Vertretung von H durch CH_3 unterscheiden, der Wasserstoff die Configuration in demselben oder im umgekehrten Sinne beeinflusst.

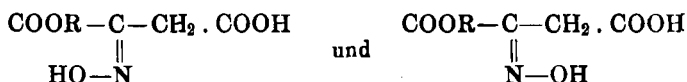
Die Versuche haben hier, wie auch bereits in anderen Fällen, für das letztere entschieden: Das Oxim der Formyllessigsäure konnte zwar, wie das der Acetessigsäure, bisher nur in einer Modification erhalten werden, besitzt aber nicht die entsprechende, sondern die umgekehrte Configuration; man hat also:



d. i. die Anziehung des Wasserstoffs für das Oximhydroxyl übertrifft die der sonst am kräftigsten wirkenden Gruppe $CH_2 \cdot COOH$.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 264, 287.

Die erstere Configurationsformel wird bereits durch das von v. Pechmann beobachtete Verhalten des Oxims wahrscheinlich gemacht, da es von dem von mir entdeckten Oxim aus Acetessigsäure völlig verschieden ist. Man hat hier Folgendes zu berücksichtigen: Wie bei der Untersuchung der stereoisomeren Oximidobernsteinsäuren bzw. Oximidoätherbernsteinsäuren¹⁾ betont worden ist, unterscheiden sich diese Stereoisomeren von den Configurationen



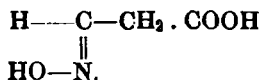
sehr wesentlich von einander. Die ersteren Verbindungen stossen das der Oximgruppe abgewandte Carboxyl ebenso leicht als Kohlendioxyd ab, als die letzteren das der Oximgruppe zugewandte Carboxyl energisch festhalten; die ersteren geben mit Eisenchlorid eine schwach gelblich-braune, die letzteren mit Eisenchlorid eine stark violette bis blaue Farbenreaction. Nun schliesst sich das Oxim aus Acetessigäther, welches aus chemischen Gründen (Anhydrisirung u. s. w.) im Sinne

der Configurationsformel $\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ besteht, in jeder Hin-



sicht den analog configurirten Körpern der zweiten obigen Gruppe an: es ist nicht zu einer Abspaltung von Kohlendioxyd zu bewegen und giebt eine intensiv blauviolette Eisenchlorid-Reaction.

Umgekehrt das Oxim der Formyllessigsäure, welches auch nicht anhydrisirt werden kann; es zerfällt nach v. Pechmann bereits beim Kochen mit Wasser unter Entwicklung von Kohlendioxyd und zeigt, wie ich beobachten konnte, nur eine schwach gelbbraune Eisenchlorid-Reaction. Man hat ihm also die Configuration der ersten obigen Reihe, mit Gegenstellung zwischen OH und $\text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, zuzuschreiben:



Umlagerungsversuche zur Gewinnung des zweiten Stereoisomeren können, als ebenso erfolglos wie beim Oxim der Acetessigsäure, übergangen werden. Dagegen ist das Verhalten der Aldoximessigsäure gegen Acetylchlorid und Acetanhydrid bemerkenswerth, weil hierdurch doch die Existenz der beiden Stereoisomeren wenigstens in Form ihrer Acetate nachgewiesen und damit zugleich die obige Configuration für die freie Säure bestätigt werden konnte.

Wie v. Pechmann bereits fand, giebt die Aldoximessigsäure in ätherischer Verdünnung mit Acetylchlorid ein gut krystallisirendes

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 1194.

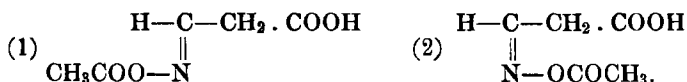
Product vom Zersetzungspunkt 145°. Es ist zufolge der Analyse sicher ein echtes Acetat,

Ber. für C ₅ H ₇ NO ₄	Gefunden
N 9.6	9.4 pCt.

obgleich es sich auffallender Weise selbst aus heissem Wasser unverändert umkrystallisiren lässt und nicht durch Sodalösung, sondern erst durch Natron wieder zur ursprünglichen Säure verseift wird. Es giebt ferner eine sehr intensive weinrothe Eisenchlorid-Reaction.

Umgekehrt entsteht aus Aldoximessigsäure durch Essiganhydrid, sowohl direct als auch in ätherischer Verdünnung ein öliges Product, welches zwar nicht völlig rein erhalten werden konnte, indess doch unzweifelhaft auch ein Acetylderivat der Säure darstellt; denn es verseift sich, und zwar im Gegensatze zu dem Acetylchloridkörper nicht nur durch Natron, sondern auch schon durch Sodalösung unter Abspaltung von Essigsäure ebenfalls zu der ursprünglichen Aldoximessigsäure. Dieses Acetat färbt sich ferner mit Eisenchlorid gelb, wie die Säure selbst.

Man ist also berechtigt zu schliessen: es bestehen zwei stereoisomere Acetylderivate der Aldoximessigsäure; das durch Essiganhydrid hervorgehende besitzt die Configuration der freien Säure (1), das durch Essigchlorid hervorgehende die entgegengesetzte Configuration (2), welche hier, wie häufig beobachtet, durch die bei der Acetylierung mit Acetylchlorid entstehende Salzsäure hergestellt worden ist:



Dass sich aus beiden Acetaten dieselbe der ersten Configuration entsprechende Säure zurückbildet, bedeutet natürlich, dass die der zweiten Configuration entsprechende freie Säure nicht beständig ist, sondern sich augenblicklich in die erstere umlagert. Dagegen zeigt sich die umgekehrte Neigung bei den Acetylderivaten: das der ersten Configuration ist labiler als das zweite und wandelt sich, obgleich sehr langsam, in dieses um. Man erkennt dies daran, dass die anfangs gelbe Eisenchlorid-Reaction des öligen Acetates beim Stehen in wässriger Lösung allmählich die weinrothe Färbung des festen Acetates annimmt, während beim Verseifen dieses Productes mit Natron beim Ansäuern wieder die Gelb-Reaction der freien Säure auftritt.

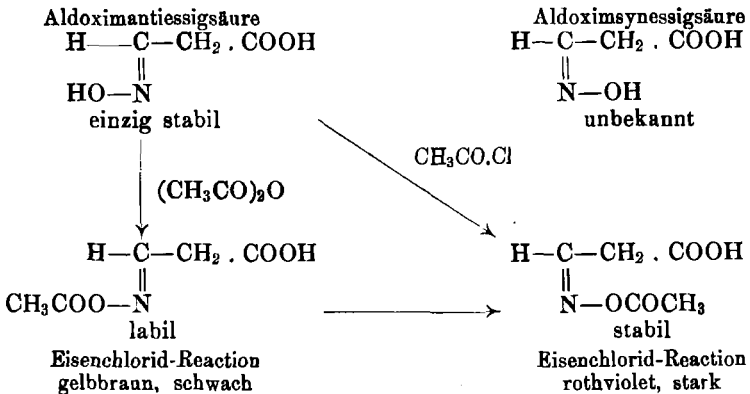
Dieser freiwillige Uebergang des einen Acetates in das andere zeigt sich übrigens in ganz ähnlicher Weise bei den oben citirten Oximidoätherbernsteinsäuren¹⁾; noch mehr erinnern die stereochemischen Verhältnisse der Aldoximessigsäure an die des Benzoylformoxims nach

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 1214.

Söderbaum¹⁾ — welche Verbindungen auch der Constitution nach mit einander verglichen werden können: $\text{H}-\text{CNOH}-(\text{CH}_2\text{COOH})$ und $\text{H}-\text{CNOH}-(\text{CO C}_6\text{H}_5)$. Auch das letztere Oxim besteht nämlich in freiem Zustande nur in einer, und zwar in der entsprechenden Configuration, wie die Aldoximessigsäure, und geht durch Acetylchlorid, wie diese, in das entgegengesetzt configurirte Acetat über:



Die entsprechenden Verhältnisse bei der Aldoximessigsäure werden durch folgende Tabelle anschaulich gemacht:



Endlich ist noch zu bemerken, dass diese auf rein chemischem Wege ermittelten Configurationsformeln, und die aus denselben folgenden entgegengesetzten Beziehungen zwischen dem Oxim der Acetessigsäure und dem der Formylessigsäure völlig übereinstimmen mit dem elektrischen Leitvermögen dieser beiden Oximsäuren, worüber in einer demnächst erscheinenden Arbeit von Miolati und mir Näheres zu finden ist. Die nur durch Verschiedenheit der Configuration zu erklärende Verschiedenheit der Affinitätsconstanten haben sogar den ersten Anstoß zu dieser kleinen Arbeit gegeben, deren Ausführung ich meinem Privatassistenten, Herrn Dr. C. Cramer, zu danken habe.

Zürich. Juni 1892.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 1381.