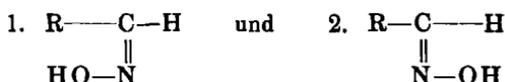


279. Walther Dollfus: Ueber die Configuration von Aldoximen.

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

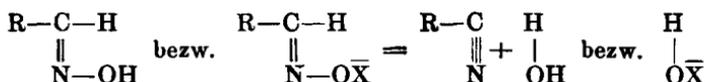
Stereoisomere Aldoxime können nach der Theorie von Hantzsch und Werner bekanntlich in den beiden Configurationen



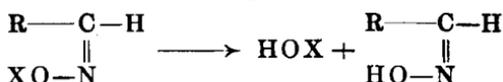
bestehen. Erstere bezeichnet man nach Hantzsch' Nomenclatur als Antialdoxime, letztere als Synaldoxime.

Gleichzeitig mit der Aufstellung ihrer Theorie über stereoisomere stickstoffhaltige Verbindungen haben Hantzsch und Werner auch die Wege angedeutet, um die Configuration stereoisomerer Aldoxime zu bestimmen.

Das Princip dieser später ausführlicher zu behandelnden Methode beruht darauf, dass die einen Aldoxime, und zwar die Synaldoxime theils als solche, theils aber, und zwar besonders leicht in Form ihrer Acetate bezw. Phenylcyanat-Additionsproducte, in Nitrile übergehen:



während die anderen, die Antialdoxime, unter denselben Bedingungen unverändert bleiben oder als Acetate bezw. Phenylcyanat-Additionsproducte zu den ursprünglichen Oximen verseift werden:



Den zuerst bekannten Benzaldoximen folgten rasch eine ganze Anzahl anderer aromatischer Aldoxime. E. Beckmann¹⁾ entdeckte fast gleichzeitig mit H. Goldschmidt die isomeren Anisaldoxime, letzterer sodann die 2 Meta-Nitrobenzaldoxime²⁾ und Cuminaldoxime³⁾, desgleichen in Gemeinschaft mit K. Kjellin⁴⁾ die 2 Paranitrobenzaldoxime. Erdmann⁵⁾ stellte sowohl die einfach gechlorten Meta- und Para-Chlorbenzaldoxime, als auch 2 fach gechlorten Aldoxime in ihren stereoisomeren Formen dar. Doch wurde schon von Beckmann⁶⁾

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1688.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 2170.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 2175.

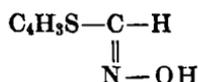
⁴⁾ Diese Berichte XXIV, 2547.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 260, 53.

⁶⁾ Diese Berichte XXIV, 2547.

die Beobachtung gemacht, dass nicht alle aromatischen Aldoxime in den beiden isomeren Formen in freiem Zustande erhältlich sind. So liess sich ein isomeres *o*-Oxybenzaloxim (Salicylaloxim) nicht durch Umlagerung der bisher bekannten gewinnen; ebenso beobachtete Erdmann das *o*-Chlorbenzaloxim nur in einer einzigen Form.

Auch Hantzsch hatte schon vorher für das einzig bekannte Thiophenaldoxim in physikalischer und chemischer Hinsicht die Parallele mit dem Benzsynaldoxim so durchgeführt, dass dasselbe danach entsprechend der Configuration

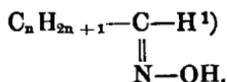


als Thiophensynaldoxim erwiesen ist, während das, wahrscheinlich ölige Thiophenaldoxim noch fehlt. Bei den einfachsten fetten Aldoximen ist Stereoisomerie bisher ebenfalls nicht bekannt geworden; freilich wurde auch nach ihr noch nicht ernstlich gesucht, da aus unten folgenden Gründen die Existenz zweier Formen von vornherein wenig wahrscheinlich war.

Ich habe mich nun auf Veranlassung des Hrn. Prof. A. Hantzsch mit einer systematischen Untersuchung der fetten und aromatischen Aldoxime befasst und festgestellt, ob bzw. wann dieselben in zwei bzw. nur in einer Form auftreten und zugleich auch die Configuration derselben nach der Methode von Hantzsch bestimmt.

Hierbei hat sich ergeben bzw. ist bestätigt worden:

A) Die Aldoxime der Fettreihe liefern unter den bekannten Bedingungen keine Isomeren. Sie bestehen nur in der einzigen bisher bekannten Form als Alkylsynaldoxime,

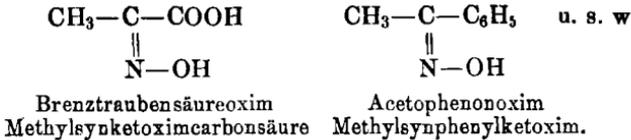


Dieses Ergebniss war von vornherein zu erwarten; denn es war bereits bekannt, dass alle bisher untersuchten Oxime, welche ein

¹⁾ Auf den Zusatz »unter den bisher bekannten Bedingungen«, bzw. in der einzigen, »bisher bekannten Form« ist in so fern besonderes Gewicht zu legen, als hier wie auch später, bei den orthosubstituirten Benzaldoximen, durchaus nicht die Möglichkeit der Existenz der zweiten Isomeren geläugnet werden soll. Dieselben könnten immerhin unter günstigen Bedingungen erhalten werden. In der That sind ja auch nach Beendigung dieser Arbeit die Versuche von Franchimont, bzw. Dunstan und Dymond bekannt geworden, nach welchen vielleicht doch die beiden Stereoformen des Acetaldehyds bestehen, sowie diejenigen von Behrend, nach welcher auch die zwei isomeren Orthochlorbenzaloxime existiren.

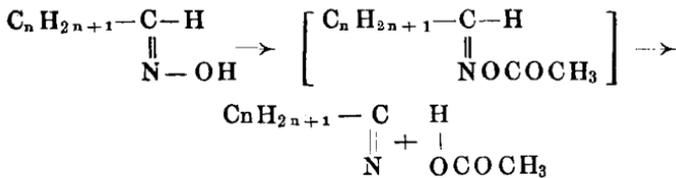
Alkyl in unmittelbarer Verbindung mit der Gruppe $C=NOH$ enthalten, also der Formel $C_nH_{2n+1}-C=NOH-X$ entsprechen, nur in einer einzigen Form bestehen und in dieser die Gegenstellung des Alkyl- und des Oximhydroxyls besitzen.

So z. B.:



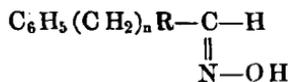
Bei den Alkylaldoximen wirkt aber das Alkyl in demselben Sinne, so dass die Configuration mit Nachbarstellung zwischen Alkyl und Hydroxyl überhaupt nicht beständig zu sein scheint. Dass sich die Aldoxime der Fettreihe nicht nach Art des Benzaloxims umlagern lassen, geht daraus hervor, dass sie beim Behandeln mit Salzsäuregas in absolut ätherischer Lösung zwar Chlorhydrate bilden, aus diesen aber bei der Behandlung mit Sodalösung wieder die ursprünglichen Aldoxime regenerieren.

Die Bestimmung ihrer Configuration als Synaldoxime gründet sich, wie schon erwähnt, auf ihr Verhalten gegen Essiganhydrid. Die Neigung der fetten Aldoxime, besonders ihrer Acetate, in Nitrile überzugehen, ist noch viel grösser, als die der entsprechenden aromatischen Synaldoxime; denn die Aldoxime der Fettreihe liefern mit Essiganhydrid überhaupt keine isolirbaren Acetate, sondern zerfallen selbst unter 0° spontan in Essigsäure und Nitrile:

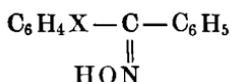


so dass das Essiganhydrid scheinbar nur Wasser abspaltend wirkt.

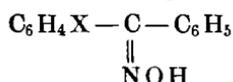
Jedoch nicht nur die eigentlichen Aldoxime der Fettreihe zeigen das oben beschriebene Verhalten gegen Salzsäuregas und Sodalösung bzw. gegen Essiganhydrid, sondern auch die aromatisirten Aldoxime der Fettreihe, nur dass hier in vereinzelt Fällen die Acetate isolirt werden können. Dieselben entsprechen also gleichfalls der Synconfiguration:



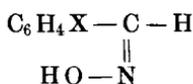
B) Die Untersuchung der substituirten aromatischen Aldoxime ergab sehr eigenthümliche und zum Theil unerwartete Resultate. Nach dem Verhalten der fetten Aldoxime und der von A. W. Smith¹⁾ untersuchten, substituirten aromatischen Ketoxime $C_6H_5-C_4^1:NOH-C_6H_4X$, von welchen die Configuration mit Nachbarstellung des substituirten Phenols und des Oximhydroxyls



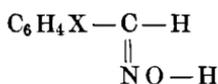
fast immer labil und diejenige mit Gegenstellung dieser Radicale



fast immer stabil ist, hätte man denselben Einfluss der substituierenden Radicale bei den aromatisch substituirten Aldoximen erwarten sollen, so dass die Anti-Configuration



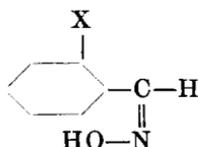
labil sein, bzw. gar nicht existiren sollte, während die Synconfiguration



stabil und bzw. einzig beständig sein sollte. Dies hätte in erster Linie für die orthosubstituirten Benzaldoxime gelten sollen, da der Einfluss des *o*-Substituenten sich gerade bei den Oximen des Benzophenons besonders stark in diesem Sinne äussert. Allein bei den Aldoximen hat sich gerade das umgekehrte Verhältnis gezeigt:

Orthosubstituirte aromatische Aldoxime, welche bisher fast stets nur in einer Form gefunden worden sind²⁾, gehören unzweideutig den Anti-Aldoximen zu.

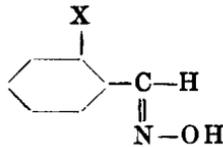
Es ist also wider Erwarten die Configuration



stabil, bzw. einzig bekannt und die Configuration

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 4025.

²⁾ R. Behrend hat inzwischen, wie bereits bemerkt, das labile Chlor-synbenzaldoxim erhalten, indess auf einem ganz anderen Wege (Ann. 269, 390).

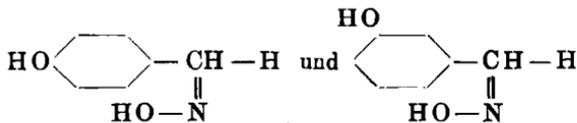


labil bezw. nicht bekannt.

Dies wurde bestätigt durch die Untersuchung des gewöhnlichen *o*-Chlor-, *o*-Methoxyl- und *o*-Methyl-Benzaldoxims. Schon vorher hatte übrigens E. Beckmann das Salicylaldoxim untersucht, nur eine einzige Form desselben gefunden und aus dieser ebenfalls nicht Salicylnitril erhalten.

Eine ähnliche Regelmässigkeit wurde auch bei den Meta- und Parasubstituirten Benzaldoximen gesucht. Die bisherigen Untersuchungen, allerdings auch noch zu wenig zahlreich, haben indess nur dargethan, dass für die übrigen substituirten aromatischen Aldoxime ganz bestimmte Regeln über den Einfluss der Natur und Stellung der substituierenden Radicale auf die Existenz und Beständigkeit der beiden Configurationen bis jetzt nicht aufgestellt werden können. So existiren z. B. die bisher bekannten *p*-substituirten Aldoxime, nämlich *p*-Nitrobenzaloxim, *p*-Anisaloxim, *p*-Chlorbenzaloxim und *p*-Cuminaldoxim in zwei Isomeren; das von mir neu untersuchte Paroxybenzaloxim jedoch bisher nur in einer einzigen Configuration; ebenso kennt man das *m*-Chlorbenzaloxim und das *m*-Nitrobenzaloxim in beiden Configurationen, das hier neu dargestellte *m*-Oxybenzaloxim aber ebenfalls bisher nur in einer einzigen Form.

Wie sich aber bei den übrigen aromatischen, substituirten Aldoximen stets die Anticonfiguration stabiler gezeigt hat, so entsprechen auch die der Isomerie entbehrenden Para- und Meta-Oxybenzaloxime, wie die Orthoaldoxime, der in diesem Falle im Vergleich zur Synconfiguration anscheinend unendlich stabilen Anticonfiguration.



Vielleicht ist es hier nur die besonders kräftig wirkende Hydroxyl-Gruppe, welche die Existenz der Synconfiguration ganz unmöglich macht.

Es müssen indess noch viel eingehendere Versuche angestellt werden, um die Bedingungen zu ermitteln, welche die Configuration der *p*- und *m*-substituirten und besonders auch der schwer zugänglichen diorthosubstituirten Benzaldoxime beeinflussen; jedenfalls spielen hier an sich geringfügige Unterschiede eine sehr viel bedeutendere

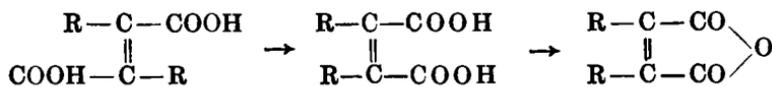
Rolle als bei den stereoisomeren Ketoximen, was wohl auf das Vorhandensein der Gruppe $-\overset{\text{H}}{\underset{\text{NOH}}{\text{C}}}$ oder mit anderen Worten auf

den Einfluss des leicht beweglichen Aldehydwasserstoffatoms zurückzuführen ist. Immerhin kann man sagen, dass, während die Aldoxime der Fettreihe ausschliesslich in der Synconformation stabil sind, alle aromatischen Aldoxime umgekehrt als Anti-Aldoxime weitaus stabiler sind; denn wenn beide Formen derselben bekannt sind, so ist die Anti-Configuration stets die stabilere, und wenn nur eine einzige Form der beiden theoretisch möglichen existirt, was in der Orthoreihe fast ausschliesslich der Fall ist, so entspricht diese ebenfalls der Anti-Configuration.

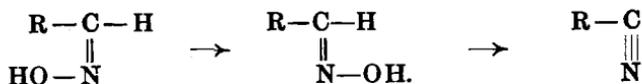
Configurationsbestimmung der fetten Aldoxime.

Zur Erläuterung der Configurationsbestimmung der Aldoxime, d. i. ihres Ueberganges in Säure-Nitrile mögen, besonders im Hinblick auf die, in den »Wiener Monatsheften« kürzlich erschienenen Mittheilungen über Crotonaldoxim noch folgende Bemerkungen dienen:

Beim Erhitzen aller fetten Aldoxime mit Essiganhydrid bezw. Acetylchlorid entstehen, wie schon Lach¹⁾ fand, stets Nitrile. Diese Reaction mag zwar unter Umständen die beste Methode sein, um Aldehyde vermittels ihrer Oxime in die zugehörigen Säurenitrile überzuführen, besitzt jedoch in dieser Form keinen Werth für die Configurationsbestimmung der Aldoxime. Denn bei der erhöhten Temperatur der Reaction vollzieht sich unter allen Umständen die Abspaltung von Wasser bezw. Bildung von Nitril — ganz ähnlich wie man durch Erhitzen nicht nur von Maleinsäure, sondern auch von Fumarsäure unter Wasserabspaltung ein und dasselbe, der erstern Säure zugehörige Anhydrid erhält. Es stellt sich eben bei hohen Temperaturen, entsprechend der hierbei gesteigerten Neigung zur Bildung kleinerer Moleküle aus grösseren, stets derjenige Configurationszustand her, welcher sich intramolecular zu zersetzen vermag, also bei den Dicarbonsäuren die Configuration mit Nachbarstellung der beiden Carboxyle:



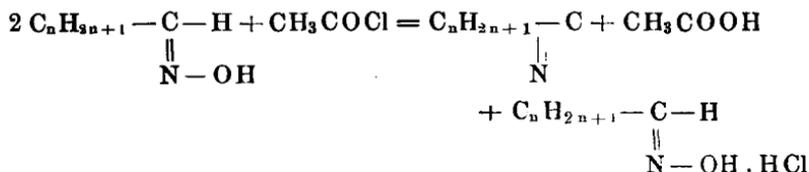
und bei den Aldoximen die mit Nachbarstellung zwischen dem typischen Aldehydwasserstoffatom und dem Oximhydroxyl:



¹⁾ Diese Berichte XVII 1572.

So liefern nach den Beobachtungen von Hantzsch beide Benzaloxime beim Erhitzen mit Essiganhydrid oder Acetylchlorid Benzonitril und nach meinen später folgenden Untersuchungen zerfällt z. B. auch das Paroxybenzaloxim, obgleich ein ächtes Anti-Oxim, dennoch beim Kochen mit Essiganhydrid oder Acetylchlorid glatt in Paroxybenzonitril und Wasser, während es bei niederer Temperatur in normaler Weise reagirt und mit Essiganhydrid ein der Anti-Configuration zugehöriges wohl charakterisirtes Acetat liefert. Wie oben bereits bemerkt, entsteht eben beim Erhitzen von Stereoisomeren stets diejenige Configuration, welche sich intramolecular zu zersetzen vermag, hier also die Syn-Configuration, die als solche allein in Nitril und Wasser zerfällt:

Daher sind die Versuche zur Configurationsbestimmung der Aldoxime der Fettreihe nur bei niederer Temperatur und allfälliger Verdünnung mit Aether anzustellen. Endlich hat man ausschliesslich Essiganhydrid und nicht Acetylchlorid zu verwenden, da letzteres die fetten Aldoxime nach A. Hantzsch — wenigstens zunächst — in gleichmoleculare Mengen von Aldoxim-Chlorhydrat und Fettsäurenitril verwandelt:



worauf allerdings durch überschüssiges Acetylchlorid auch das Aldoxim-Chlorhydrat schliesslich in Nitril übergeht.

Von ächten, fetten Aldoximen wurden die folgenden untersucht: Acetaldoxim, Propionaldoxim, Iso-Butyraldoxim, Valeraldoxim, und Oenanthaldoxim. Das eingeschlagene, in allen Fällen gleiche Verfahren werde nur beim Acetaldoxim ausführlich beschrieben.



Acetaldoxim, kürzlich von Franchimont¹⁾ in reinem Zustande in Krystallen vom Fp. 47⁰, bzw. nach Dunstan und Dymond²⁾ in zwei Modificationen vom Schmp. 47 und 12⁰ erhalten, wurde unter Kühlung mit überschüssigem Essiganhydrid versetzt — ein Ueberschuss von 10 pCt. über die berechnete Menge Anhydrid erwies sich in allen Fällen als ausreichend — und das leichtflüssige, farblose

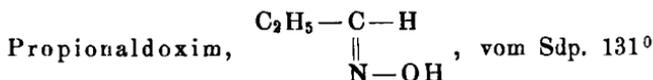
¹⁾ Recueil des travaux chimiques des Pays-bas X, 236.

²⁾ Journ. chem. Soc. 354, 470.

Gemisch einen Tag lang verschlossen stehen gelassen. Eine herausgenommene Probe verflüchtigte sich im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure vollständig; es war also kein, oder zum mindesten kein fassbares Acetat entstanden. Das Gemenge von Oxim und Anhydrid wurde nun mit concentrirter Potaschelösung vorsichtig neutralisirt und wiederholt mit kleinen Mengen Aether ausgeschüttelt. Die vereinigten Aetherextracte wurden dann, zur Entfernung und zum Nachweis allfällig regenerirten Oxims mit Natronlauge gewaschen und mit Chlorcalcium sorgfältig getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers im Wasserbade ging nur reines Acetonitril von Sdp. 80° bis 82° über.

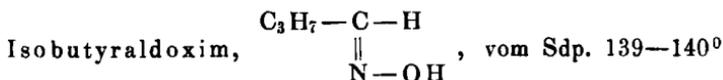
im Ansäuern der zum Waschen des Aetherextractes verwendeten Natronlauge und Extrahiren mit Aether hinterblieb beim Verdunnenlassen im Vacuum keine Spur von Acetaldoxim. Dasselbe war also bei der beschriebenen Behandlung völlig glatt in Wasser und Acetonitril gespalten worden. Ein annähernd quantitativ angestellter Versuch bestätigte dieses:

3.0 g Acetaldoxim ergaben 2.15 g Acetonitril CH_3CN vom Siedepunkt 82° statt 2.0 g Acetonitril wie berechnet; wobei die Mehrausbeute von 0.15 g wohl auf die Anwesenheit von etwas Wasser zurückzuführen ist.

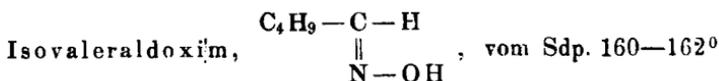


wurde derselben Behandlung unterworfen; es ergaben unter völlig gleicher Reaction:

3.2 g Propionaldoxim, 2.54 g Propionitril vom Sdp. 98—99° statt 2.4 g Propionitril wie berechnet.

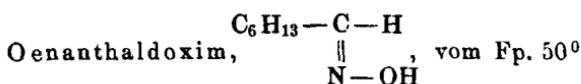


ergab aus 3.01 g Oxim 2.28 g Isobutyronitril $\text{C}_3\text{H}_7\text{CN}$ vom Sdp. 107 bis 108° statt 2.4 g Isobutyronitril.



ebenso aus 3.2 g Oxim 2.53 g Valeronitril vom Sdp. 127° statt 2.63 g Valeronitril.

Bei dieser Destillation hinterblieb ein geringer, braun gefärbter Rückstand im Fractionskölbchen; deshalb war wohl die Ausbeute an Nitril zu gering.



ergab, ohne ätherische Verdünnung in Essigäther gelöst, aus 2.45 g Oenanthaldoxim 2.02 g Oenanthonitril $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CN}$ vom Sp. 175° statt 2.11 g, wobei ebenfalls ein geringer, kohlig-rückständiger Rückstand im Kölbchen hinterblieb. Aber auch dieses schwer flüchtige Aldoxim hinterliess nach der Behandlung mit Essigäther in der ätzalkalischen Lösung kein unverändertes Oxim. Die Säurenitrile bilden sich aus Fettoximen also in allen Fällen vollständig glatt durch Essigäther bereits bei gewöhnlicher Temperatur. Die Acetate der Fettoxime zerfallen spontan.

Acetylchlorid wirkt ohne Verdünnung mit Aether besonders auf die niederen Aldoxime äusserst heftig ein und bildet leicht vollständig verschmierte Producte. Verdünnt man dagegen mit ziemlich viel — etwa der zehnfachen Menge — absoluten Aethers und trüfzelt nunmehr vorsichtig Acetylchlorid hinzu, so trübt sich die Flüssigkeit bald unter Ausscheidung eines, meist festen, Chlorhydrates von der allgemeinen Formel:



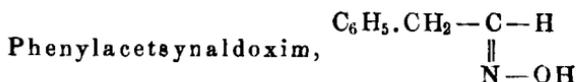
gleichzeitig entsteht aber auch deutlich am Geruche erkennbares Nitril, so dass, wie oben bereits formulirt, aus 2 Mol. Fettaldoxim und 1 Mol. Acetylchlorid 1 Mol. Chlorhydrat und 1 Mol. Nitril gebildet werden.

Bequemer gewinnt man die Chlorhydrate, wenn man in die absolut ätherische Lösung der Oxime sorgfältig getrocknetes Salzsäuregas einleitet, wobei sie meist als weisse, undeutlich krystallisirte Körper ausfallen oder sich an den Wänden des Gefässes absetzen. Einzig beim Oenanthaldoxim war auf diesem Wege kein Chlorhydrat zu erhalten; hier krystallisirte nach dem Abdunsten der mit Salzsäuregas gesättigten, klar gebliebenen Aetherlösung das unveränderte Oxim vom Fp. 50° wieder aus. Ebenso lieferte das Oenanthaldoxim auch bei der Behandlung mit Acetylchlorid kein Chlorhydrat, sondern ging glatt in Oenanthonitril über.

Die Chlorhydrate der übrigen Aldoxime wurden nach Beckmann mit Sodalösung zersetzt und auf allfällig gebildete Isomere untersucht; es liess sich jedoch nirgends ein Unterschied der so dargestellten Oxime von den ursprünglichen feststellen; natürlich zeigten sie auch dieselben Siedepunkte.

Ganz analog verhalten sich die anschliessend untersuchten aromatisirten Aldoxime der Fettreihe:

Phenylacetaldoxim, Hydrozimmtaldoxim und Zimmtaldoxim, nur dass bei diesen die Isolirung des Acetates in einem Falle wenigstens, beim Zimmtaldoxim, gelang.



ist bisher noch nicht beschrieben worden. Das nach der Vorschrift von Cannizzaro¹⁾ durch Destillation von phenylessigsurem Kalk mit ameisensaurem Kalk erhaltene rohe Phenylacetaldehyd lässt sich durch blosser Ueberführung in die Bisulfitverbindung nicht reinigen, bezw. zur Gewinnung von Oxim verwenden, da es von einer beträchtlichen Menge von Ketonen begleitet wird, die ebenfalls sowohl krystallisirte Bisulfitverbindungen als auch bei der Oximirung feste Ketoxime geben. Das aus den Bisulfitkrystallen wieder abgeschiedene Oel muss durch fractionirte Destillation gereinigt werden. Dabei geht reines Phenylacetaldehyd zwischen 193—195° über.

Phenylacetaldehyd wurde in Alkohol gelöst, mit überschüssiger neutraler Hydroxylaminlösung versetzt und 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Darauf wurde mit Aether ausgeschüttelt und der im ätherischen Extract befindliche Alkohol durch wiederholtes Waschen mit Wasser entfernt. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Verjagen des Aethers hinterblieb das Oxim in wohlausgebildeten, spießförmigen, geruchlosen Krystallen, die auf der Thonplatte mit Ligroïn gewaschen und aus Aether umkrystallisirt den Fp. 97—99° zeigten.

	Gefunden	Ber. für C ₈ H ₉ NO
N	10.21	10.35 pCt.

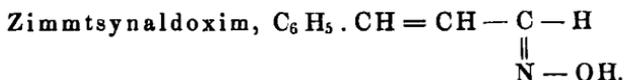
Phenylacetaldoxim ist fast nicht löslich in kaltem, ziemlich schwer in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Einleiten trocknen Salzsäuregases in seine absolut ätherische Lösung scheidet sich das Chlorhydrat in öligen Tropfen ab, die jedoch bald undeutlich krystallinisch erstarren. Auch dieses Chlorhydrat liefert, mit Sodalösung zersetzt, das Phenylacetaldoxim vom Fp. 97 bis 98° zurück.

Das Oxim löst sich in Essigäther rasch auf. Die klare Lösung erstarrt nicht beim Stehenlassen über Kalk im Vacuum und riecht beim Neutralisiren mit Sodalösung deutlich nach Benzylcyanid (Phenylacetonitril). Kocht man das durch Ausäthern erhaltene gelbliche Oel mit Natronlauge unter Zusatz von etwas Alkohol längere Zeit, so wird nach dem Ansäuern und Ausschütteln mit Aether Phenylessigsäure vom Schmp. 76° erhalten. Die Behandlung mit

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 119.

Auch für das Hydrozimmtaldoxim ist somit die Synconfiguration nachgewiesen.

Von ungesättigten Aldoximen wurden Zimmt- und Crotonaldoxim untersucht.

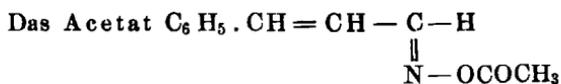


Zimmtaldoxim wurde bereits von Bornemann¹⁾ durch Behandlung von Zimmtaldehydhydrocyanid mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda in wässrig-alkoholischer Lösung bei 30—50° dargestellt, entsteht aber bequemer, wenn man Zimmtaldehyd in einem Ueberschuss von starker Natronlauge löst und die anderthalbfache Menge an salzsaurem Hydroxylamin hinzufügt. Nach etwa eintägigem Stehen bei Zimmertemperatur wird in die klargebliebene, gelblichbraun gefärbte Lösung Kohlensäure eingeleitet, wobei zuerst eine geringe Menge einer bräunlichen Schmiere ausfällt, die abfiltrirt wird. Bei weiterem Einleiten von Kohlensäure beginnen nunmehr gelblichweisse, haarfeine Nadeln auszukristallisiren, die abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet werden. Nach den Angaben von Bornemann aus heissem Benzol umkristallisirt, erschien das Oxim in rein weissen, spitzen Nadeln vom Schmp. 135°. Da aber hierbei viel Substanz verloren geht, so reinigt man das Oxim vortheilhafter durch Waschen mit mässig concentrirter Essigsäure und Nachspülen von kaltem Wasser.

Durch ganz langsames Verdunstenlassen des Lösungsmittels lässt sich das Oxim aus Benzol in centimeterlangen, wohlausgebildeten, prismatischen, von Pyramidenflächen begrenzten Säulen erhalten.

Das Oxim ist mit Wasserdämpfen flüchtig, wird jedoch dabei wie das Hydrozimmtaldoxim, bereits theilweise zu Zimmtsäurenitril und Wasser zersetzt.

Das auf mehrfach angegebene Weise erhaltene Chlorhydrat bildet seidenglänzende Nadeln und ergiebt beim Zersetzen mit Carbonatlösung gleichfalls wieder das ursprüngliche Carbonat vom Fp. 135°.



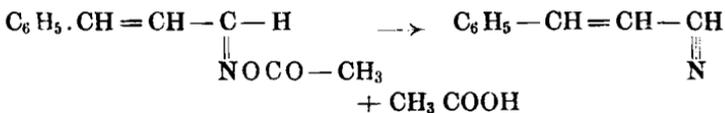
ist das einzige bis jetzt bekannte Acetat eines nicht echt aromatischen Aldoxims, das in freiem Zustande eine Zeit lang beständig ist. Vielleicht hängt diese Stabilität damit zusammen, dass im Zimmtaldoxim die Aldoximgruppe nicht mit einem ächten Alkoholradikal bezw. mit der Gruppe, CH_2 , sondern mit dem ungesättigten Radikal $\text{CH} = \text{CH}$ ver-

¹⁾ Diese Berichte XLIX, 1512.

bunden ist, welches dem Benzolreste bereits näher steht als die echten Alkoholradikale.

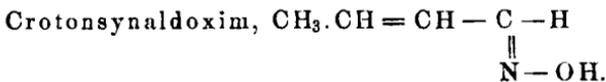
Beim Beträufeln des Zimmtaldoxims mit Essiganhydrid verflüssigt es sich sofort unter schwacher Gelbfärbung und hinterlässt beim Stehen über Kalk und Schwefelsäure in Vacuum eine wohl ausgebildete, fast ungefärbte Krystallmasse, die auf der Thonplatte mit Ligroin rein gewaschen, aus absolutem Aether in langen Prismen von Fp. 69—70° erhalten wird. Auch das sorgfältigst gereinigte Acetat riecht stets sowohl nach Essigsäure, als auch nach Zimmtsäurenitril. Beim Stehenlassen an der Luft und beim Befeuchten mit Wasser spaltet sich das Acetat sehr rasch in Zimmtsäurenitril und Essigsäure, und selbst im zugeschmolzenen Rohre zersetzt es sich schon nach wenigen Tagen unter Verflüssigung, was man besonders durch Schütteln beschleunigen kann.

Dass dieser Vorgang im Sinne der Gleichung:



quantitativ verläuft, wurde durch Titration der durch Schütteln mit Wasser frei gewordenen Essigsäure bestimmt, wodurch zugleich die Formel des Acetats bestätigt wurde:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_2$
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	31.63	31.75 pCt.



Während meiner Untersuchungen über die Configuration der Aldoxime der Fettreihe veröffentlichte Titus Schindler¹⁾ einige Mittheilungen über Crotonaldoxim, wonach dieses bei 119—120° schmelzende Oxim bei der Behandlung mit Sodalösung in Crotonsäurenitril, $\text{C}_3\text{H}_5\text{CN}$, übergeht, also gleichfalls, wie alle vorhergehende fette Aldoxime, die Syn-Configuration besitzt. Dazu bemerkt jedoch Schindler, dass hierbei neben dem Nitril noch ein, in Aether schwer, in Wasser leicht lösliches Oel entstehe, das geruchlos und kein Nitril sei und folgert: »Crotonaldoxim geht demnach, in der von Hantzsch vorgeschriebenen Weise behandelt, schon in der Kälte, aber doch nicht glatt in Crotonsäurenitril über«.

Da nach meinen Erfahrungen die Nitrilbildung aus fetten Aldoximen stets glatt vor sich ging, so unterzog ich das von Schindler beschriebene Crotonaldoxim der gleichen Behandlung mit Essiganhydrid,

¹⁾ Wiener Monatshefte XII, 410 u. 637.

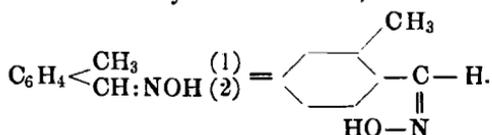
wie es ausführlich beim Acetaldoxim beschrieben wurde. Da jedoch die von Schindler beobachtete Harzbildung auf eine allzu heftige Reaction hindeutete, so verdünnte ich das Aldoxim zuvor mit der zehnfachen Menge Aether. Die mit einem Ueberschuss von 10 pCt. Essiganhydrid versetzte, ätherische Lösung färbte sich nicht und blieb eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Die Lösung wurde dann ganz wie die des Acetaldoxims behandelt, lieferte hierbei keine Spur von Harz und ergab bei der Destillation des gebildeten Crotonsäurenitrils völlig glatt:

aus 1 g Crotonaldoxim 0.76 g Crotonsäurenitril vom Sdp. 119° statt 0.80 g, wie berechnet.

Beim Ueberschichten des Oxims mit Essiganhydrid ohne ätherische Verdünnung trat allerdings eine geringe Verharzung ein. Die von Schindler beobachtete partielle Verschmierung ist also nur darauf zurückzuführen, dass unverdünntes Essiganhydrid auf dieses Aldoxim — wohl wegen der in ihm vorhandenen Doppelbindung — besonders energisch einwirkt; im Uebrigen ist damit nachgewiesen, dass bei einer naheliegenden Abänderung der von Hantzsch vorgeschriebenen, selbstverständlich nicht für alle Oxime in absolut gleicher Weise vorzunehmenden Methode, nach derselben auch die Configuration des Crotonaldoxims eindeutig bestimmt werden kann. Zimmt- und Crotonaldoxim zeigen bestimmt, dass die Configuration der ungesättigten fetten Aldoxime dieselbe ist, wie die der gesättigten.

Configurationsbestimmung substituierter aromatischer Aldoxime.

o-Toluylantialdoxim,



Orthotoluylaldehyd, nach den Angaben von Etard¹⁾ durch Oxydation von Orthoxytol mittelst Chromylchlorid vom Sp. 200° erhalten, wurde zur Gewinnung seines Oxims in Alkohol gelöst und mit der anderthalbfachen Menge alkalischer Hydroxylaminlösung versetzt. Nach 24stündigem Stehen bei Zimmertemperatur war der Aldehydgeruch völlig verschwunden, worauf der Alkohol zum grössten Theile verdampft, der Rückstand angesäuert und mit Aether extrahirt wurde. Das hierbei ölig zurückbleibende rohe Oxim wurde in Aether gelöst und mit verdünnter Sodalösung durchgeschüttelt. Der Carbonatlösung wurde nach dem Ansäuern und Extrahiren mit

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1938.

Aether eine geringe Menge eines festen, krystallinischen Körpers entzogen, der sich durch seinen Schmelzpunkt als *o*-Toluylsäure auswies.

Das in Aether verbliebene Oel wurde nunmehr mit Wasserdämpfen destillirt, mit denen es leicht flüchtig war. Nach dem Ausäthern und Abdunsten des Aethers hinterblieb das Oxim als schwach gelblich gefärbte Krystallmasse, die auf der Thonplatte mit Lignoïn gewaschen und nochmals aus Aether umkrystallisirt, rein weiss vom Fp. 48—49° erhalten wurde.

Stickstoffbestimmung.

	Gefunden	Ber. für C ₈ H ₃ NO
N	10.3	10.4 pCt.

o-Toluyldoxim ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und heissem Wasser; nicht löslich in kaltem Wasser und Lignoïn. In verdünnter Natronlauge löst es sich leicht und bildet ein gut krystallisirendes Natronsalz, was nach Beckmann ein Characteristicum der Anti-Aldoxime ist.

Das auf bekannte Weise erhaltene feste, krystallinische Chlorhydrat liefert beim Zersetzen mit Carbonatlösung das Oxim vom Fr. 48—49° zurück.

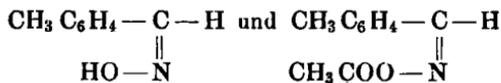
Das Acetat krystallisirt aus der Lösung des Oxims in Essig-anhydrid beim Stehen über Kalk und Schwefelsäure im Vacuum; abgepresst und aus absolutem Aether umkrystallisirt schmilzt es bei 55—56°.

Stickstoffbestimmung.

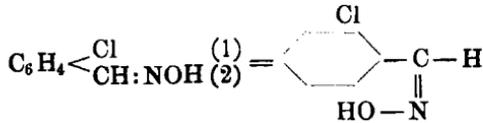
	Gefunden	Ber. für C ₁₀ H ₁₁ NO ₂
N	8.2	7.9 pCt.

Die Behandlung des Oxims mit Acetylchlorid ergab das gleiche Acetat. Dasselbe ist leicht löslich in organischen Lösungsmitteln und warmem Wasser. Es kann daraus, im Gegensatz zu den bisher besprochenen Acetaten unzersetzt umkrystallisirt werden und verseift sich, in der Kälte sowohl, wie in der Wärme mit Sodalösung, Natronlauge oder Ammoniak, in jedem Falle glatt zu dem ursprünglichen Oxim vom Fp 48—49°, ohne eine Spur von Nitril zu bilden.

Dem *o*-Toluyldoxim, und seinem Acetat kommen also die stereochemischen Formeln der Antireihe zu

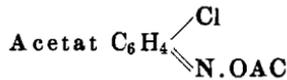


Die Behandlung der Orthotoluyldoxims mit Phosphorpentachlorid in absolut ätherischer Lösung führte zu Tolunitril vom Sdp. 204°.

o-Chlorantibenzaldoxim

entsteht nach den Angaben Erdmann's aus *o*-Chlorbenzaldehyd.

Aus dem Chlorhydrat lässt sich durch Zersetzung mit Sodalösung, wie schon Erdmann beobachtete, das isomere Oxim nicht darstellen. Mit Natronlauge liefert das Oxim gleichfalls ein gut krystallisiertes Natronsalz; mit Essigäthydrat oder Acetylchlorid in bekannter Weise behandelt, ein



welches zwar schön krystallisiert, aber nicht ganz scharf zwischen 80—85° schmilzt.

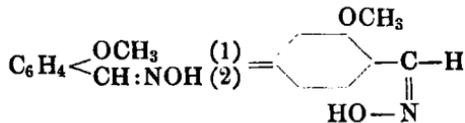
Stickstoffbestimmung.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}_2\text{Cl}$
N	7.35	7.1 pCt.

Dasselbe ist löslich in Aether, Alkohol und heissem Wasser und besonders aus letzterem in schönen, farblosen Spiessen erhältlich. Bei der Verseifung unter den bei *o*-Toluyldaldoxim angegebenen Bedingungen liefert es ebenfalls kein Nitril, sondern bildet stets das Oxim vom Fp. 75—76° zurück. Die Ueberführung des *o*-Chlorbenzaldoxims in Acetat und die Rückbildung desselben in Oxim wurden quantitativ ausgeführt, es ergaben:

0.52 g Oxim (Acetyliert und wieder verseift) 0,505 g Oxim zurück.

Das gewöhnliche *o*-Chlorbenzaldoxim ist also gleichfalls ein echtes Anti-Aldoxim, was inzwischen auch von Behrend, dem Entdecker des Chlorsynbenzaldoxims, bestätigt worden ist.

o-Anisantalaldoxim

Das mir von Prof. Goldschmidt freundlichst überlassene Oxim bildet mit Natronlauge ein krystallisiertes Natronsalz. Sein festes krystallinisches Chlorhydrat gibt bei der Zersetzung mit Sodalösung das ursprüngliche Oxim zurück.

Acetat. Die beim Ueberschichten des Oxims mit Essigäthydrat oder Acetylchlorid entstandene, schwachgefärbte Lösung erstarrte erst

nach 14 tägigem Stehen über Kalk und Schwefelsäure im Vacuum; das aus absolutem Aether umkrystallisirte Acetat schmilzt bei 40°.

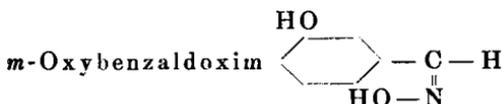
Stickstoffbestimmung.

	Gefunden	Ber. für C ₁₀ H ₁₁ NO ₃
N	7.23	7.25 pCt.

Dasselbe ist löslich und unzersetzt umkrystallisirbar aus organischen Lösungsmitteln, spaltet aber mit heissem Wasser bereits Essigsäure ab, indess unter Rückbildung des ursprünglichen Oxims vom Fp. 92°, ebenso bei der Behandlung mit Alkalien. Dem *o*-Anisaldoxim, bezw. seinem Acetat kommt also ebenso wie den vorübergehend untersuchten *o*-substituirtten Aldoximen die Anti-Configuration zu.

Dass das Salicylaldoxim nach Beckmann's¹⁾ Untersuchungen ebenfalls die analoge Configuration besitzt, wurde bereits im Eingange erwähnt.

Nach den *o*-substituirtten Benzaldoximen wurden noch *m*- und *p*-Oxybenzaldoxim in den Kreis der Untersuchung gezogen.



m-Oxybenzaldehyd wurde nach den Angaben von Tiemann²⁾ aus *m*-Nitrobenzaldehyd durch Ueberführung in *m*-Amidobenzaldehyd, Diazotirung desselben und Zersetzung des gebildeten Diazozinnchlorid-Doppelsalzes durch Kochen mit Wasser, in allerdings nur wenig befriedigender Ausbeute erhalten.

Aus dem reinen Aldehyd vom Fp. 104° wurde das Oxim nach der mehrfach beschriebenen Methode zunächst als gelblich gefärbtes, nur äusserst langsam erstarrendes Oel erhalten. Aus absolutem Aether krystallisirte es in kleinen, stachlig gruppirten Warzen vom Fp. 87—88°.

Stickstoffbestimmung.

	Gefunden	Ber. für C ₇ H ₇ NO ₂
N	10,35	10.2 pCt

Das *m*-Oxybenzaldoxim ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwieriger in Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroin. Das weisse, sehr voluminöse, krystallinische Chlorhydrat vom Fp. 140° bildet mit Sodalösung zersetzt, das Oxim vom Fp. 87—88° zurück.

Das Acetat, auf die bekannte Weise in glänzenden Schüppchen erhalten, schmilzt, auf der Thonplatte mit Chloroform gewaschen, bei 122°.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3320.

²⁾ Diese Berichte XV, 2044.

übrigens auch beim Metaderivat, kein Acetat, sondern nur Chlorhydrat vom Fp. 160—165°, aber beim Kochen sowohl mit Acetylchlorid als auch mit Essiganhydrid, *p*-Oxybenzonnitril gebildet. Die Umwandlung des Oxims in Acetat und die Rückbildung des Oxims beim Verseifen wurde quantitativ durchgeführt; aus 0.63 g Oxim wurden dabei 0.61 g zurückerhalten, — ein genügender Nachweis dafür, dass es ebenfalls der Antireihe zugehört.

Zürich, Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

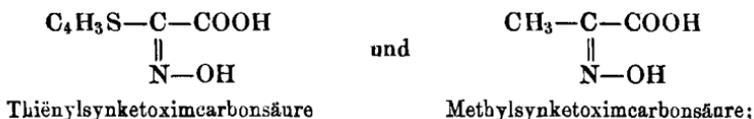
280. Walther Dollfus: Ueber die Configuration von γ -Ketoximsäuren.

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

Nach den Untersuchungen von Prof. A. Hantzsch bestehen die α -Ketoximsäuren $R \cdot CNOH \cdot COOH$ bei günstiger Beschaffenheit des mit R bezeichneten Kohlenwasserstoffrestes in den beiden möglichen Configurationen; beispielsweise ist dies der Fall für $R = C_6H_5$, also bei den Oximen der Phenylglyoxylsäure:



Indessen ist hier, im Gegensatz zu den Benzaldoximen, das Antiderivat bereits sehr labil, und die Oxime der Thiénylglyoxylsäure und Brenztraubensäure lassen sich überhaupt nicht mehr in der Anticonfiguration erhalten, sondern bestehen nur in den Formen der



Thatsachen, die auch so ausgelegt werden können, dass das Carboxyl das Oximhydroxyl sehr energisch anzieht, während Phenyl, Thiényl und Methyl in abnehmender Reihe umgekehrt wirken.

Bei den β -Ketoximsäuren $R-CNOH-CH_2 \cdot COOH$ sind diese Verhältnisse noch mehr zu Ungunsten der Anticonfiguration verschoben; denn die einbasischen β -Ketoximsäuren bestehen nach Hantzsch nicht in den zwei denkbaren Configurationen