

und so die sogenannte Japp'sche Glyoxalinformel als richtig erwiesen.

In den von mir oben beschriebenen Verbindungen befindet sich nothwendiger Weise der gleiche Atomcomplex als Bestandtheil und sie können somit als Abkömmlinge des dihydrierten Glyoxalins betrachtet werden, was von grossem Interesse ist, da es bisher nicht gelungen ist, solche Körper aus dem Glyoxalin bezw. den Glyoxalinderivaten durch Reduction zu erhalten.

Ich hoffe bald im Stande zu sein die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf meine Verbindungen zu prüfen.

U p s a l a, im Juni 1892. Universitäts-Laboratorium.

310. G. Nussberger: Ueber stereoisomere Dioxime aus Acet- und Benzoylessigäther.

(Eingegangen am 22. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Stereoisomerie bei fetten Glyoximen ist bisher nur beobachtet worden bei der Dicarbonsäure und Monocarbonsäure des Glyoxims (den Oximen aus Dioxyweinsäure und Dibrombrenztraubensäure¹), sowie beim Chlorglyoxim²). Um die vom stereochemischen Standpunkte aus noch ziemlich mangelhaften Kenntnisse dieser Dioxime zu erweitern, habe ich auf Veranlassung von Prof. A. Hantzsch die aus Acetessigäther und Benzoylessigäther zu erhaltenden Dioxime auf Stereoisomerie untersucht, welche sich von den einfachsten Verbindungen $\text{CH}_3 \cdot \text{CNOH} \cdot \text{CNOH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ und $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CNOH} \cdot \text{CNOH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ ableiten, und bisher α - β -Diisonitrosobuttersäureäther bezw. Diisonitrosophenylpropionsäureäther genannt wurden, jedoch im Folgenden ausschliesslich mit dem prägnanteren Namen der Derivate der Methyl- und Phenylglyoximcarbonsäure bezeichnet werden sollen.

Allgemeine Resultate der Untersuchung.

A. Ueber die Dioxime aus Acetessigäther.

Derivate der Methylglyoximcarbonsäure.

Dioxime aus Acetessigäther, also nach der alten Bezeichnung Derivate der Diisonitrosobuttersäure, sind bereits von Cérésolle und Koeckert³) erhalten worden. Danach entsteht aus Isonitrosoacetessigäther und salzsaurem Hydroxylamin in wässriger oder alkoholischer Lösung zuerst das normale Product, der Aether der α - β -Diisonitrosobuttersäure, also einer Methylglyoximcarbonsäure:

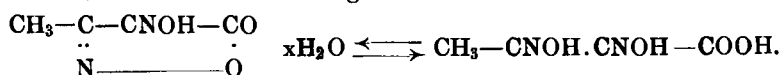


¹) H. Söderbaum, diese Berichte XXIV, 1215 und XXV, 904.

²) A. Hantzsch, diese Berichte XXV, 705.

³) Diese Berichte XVII, 821.

gegeben. Während alle hierher gehörenden und verwandten ächten Oximcarbonsäuren als starke Säuren gut leiten und eine Dissociationsconstante von annähernd derselben Ordnung ergaben, leitet die frisch bereitete Lösung des betreffenden Körpers sehr schlecht, hat also eine sehr kleine Dissociationsconstante. Dasselbe trifft zu für das verwandte Oximidophenylsynoxazolon. Allein die Leitfähigkeit der Lösung des Methylkörpers nimmt mit der Zeit rapid zu und nähert sich dem Werthe der obigen Ordnung. Auch danach ist also in der wässrigen Lösung zuerst ein lactonartiges Anhydrid vorhanden, welches sich allmählich zu einer Säure aufspaltet; d. h. auch dieses Verhalten kann nur durch die oben aufgestellte Formel erklärt werden, indem sich ein Gleichgewichtszustand herstellt:



Die Configuration der Dioxime aus Acetessigäther und ihrer Derivate

ergibt sich nun aus den oben angeführten Thatsachen folgendermaassen:

Aus der Reihe dieser Verbindungen sind bekannt:

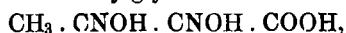
Zwei isomere Aether:



und zwei isomere Diacetate:



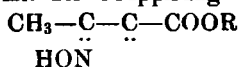
von den zwei isomeren Methylglyoximcarbonsäuren



ist nur eine im freien Zustande, die andere indess indirect, in Lösung nachgewiesen; endlich kommt hinzu das »innere Anhydrid« der letzteren, das Oximidomethylsynoxazolon. Substanzen von der Structurformel: $\text{CH}_3 \cdot \text{CNOH} \cdot \text{CNOH} \cdot \text{COOR}$ ($\text{R} = \text{H}$ oder C_2H_5) wären nun zwar in 4 Configurationen denkbar:

- | | |
|--|---|
| 1) $\text{CH}_3-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}-\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}-\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}-\text{R}$
$\quad \quad \quad \text{HON} \quad \text{NOH}$
Methylantiglyoximcarbonsäure-
bez. äther. | 2) $\text{CH}_3-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}-\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}-\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}-\text{R}$
$\quad \quad \quad \text{NOH} \quad \text{HON}$
Methylsynglyoximcarbonsäure-
bez. äther. |
| 3) $\text{CH}_3-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}-\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}-\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}-\text{R}$
$\quad \quad \quad \text{NOH} \quad \text{NOH}$
Methylamphiglyoximsyncarbonsäure-
bez. äther. | 4) $\text{CH}_3-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}-\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}-\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}-\text{R}$
$\quad \quad \quad \text{HON} \quad \text{HON}$
Methylamphiglyoximanticarbonsäure-
bez. äther. |

Thatsächlich sind aber nach obigem nur zwei isomere Reihen isolirt. Bei ihrer Configurationsbestimmung sind nun die Formeln 1) und 4), also diejenigen mit der Gruppierung



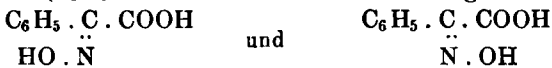
jedenfalls nicht zu berücksichtigen; denn erstens ist bekanntlich die Configuration mit Nachbarstellung von Methyl und Hydroxyl noch nie aufgefunden worden, und zweitens ist, wie aus dem Verhalten der einfachen Ketoximsäuren hervorgeht, die Configuration mit Nachbarstellung von $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$ und Hydroxyl ausserordentlich begünstigt (vergl. die folgende Abhandlung von A. Hantzsch). Durch diese beiden Einflüsse werden also die Configurationen 1) und 4) dahinfallen; die beiden wirklich existirenden Reihen werden somit die Configurationen 2 und 3 mit der Gruppierung

$$\text{CH}_3 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{COOH} \quad \text{ent-}$$

$$\qquad\qquad\qquad \qquad\qquad \text{N} \cdot \text{OH}$$

halten. Ihre Stereoisomerie bez. Verschiedenheit ist lediglich bedingt durch die verschiedene Gruppierung des α -Oximhydroxyls, bez. des Complexes $\text{CNOH} - \text{COOH}$.

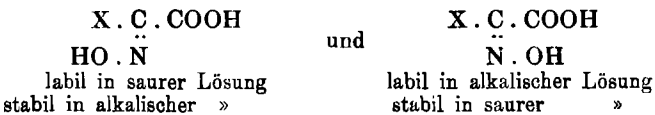
Die betreffenden Verbindungen kommen damit in Parallele zu den zwei stereoisomeren bekannten Oximen von α -Ketonsäuren, speziell zu den Oximen der Phenylglyoxylsäure, den Phenylketoximcarbonsäuren ($\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CNOH} \cdot \text{COOH}$ mit den Configurationen



Phenylantiketoximcarbonsäure. Phenylsynketoximcarbonsäure.

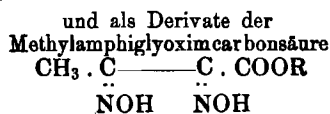
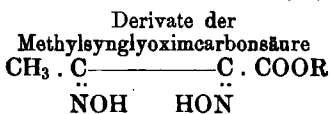
Erstere Configuration ist nun nachgewiesenermaassen in alkalischer Lösung stabil und in saurer labil, letztere umgekehrt in saurer Lösung stabil und in alkalischer labil:

Man darf daher annehmen, dass auch im Allgemeinen die Configurationen:

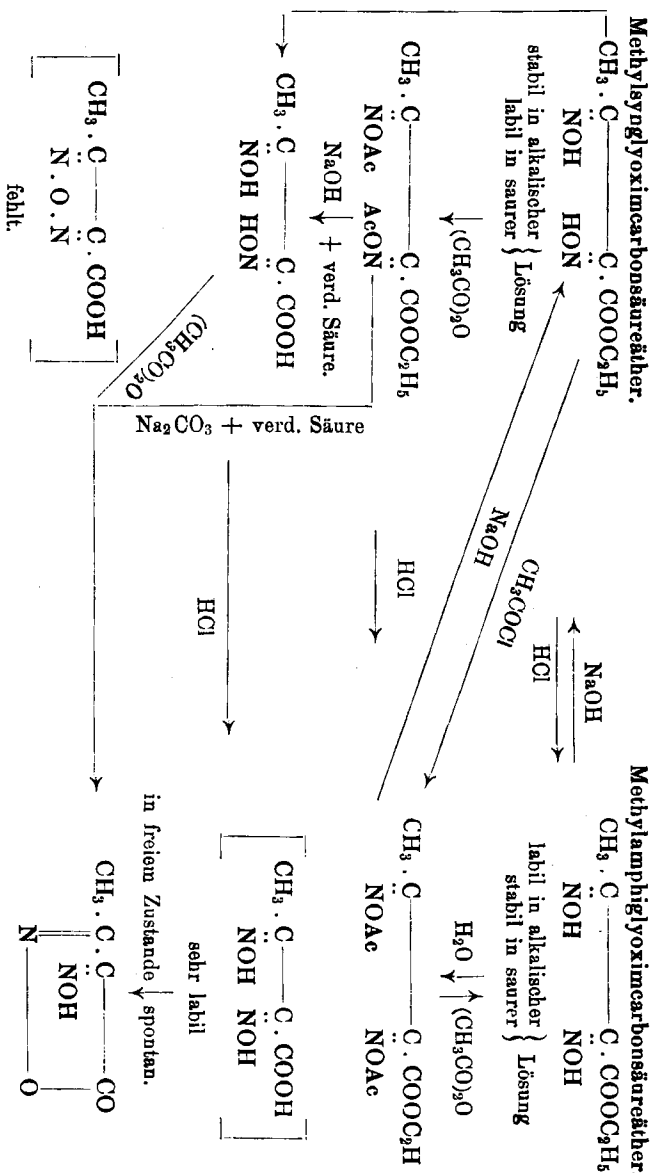


sind und kann somit auch die Configuration der hier behandelten Dioxime bestimmen; denn dieselben verhalten sich in dieser Hinsicht den Phenylketoximcarbonsäuren ganz analog. Der ursprüngliche Methylglyoximcarbonsäureäther von Cérésolle und Koeckert und sein durch Essigsäureanhydrid hervorgehendes Diacetat werden durch Salzsäuregas in die stereoisomeren, und diese durch Natronhydrat wieder in die ursprünglichen Formen verwandelt. Auch die durch Verseifung des ursprünglichen Esters erhaltene Säure wird durch Salzsäure in gleichem Sinne umgewandelt, nur dass die stereoisomere offene Säure unter diesen Bedingungen sich freiwillig in ihr lactonartiges Anhydrid »Oximidomethylsynoxazon« verwandelt. In den Alkali-stabilen, sich durch Salzsäure umlagernden primären Dioximen, ist sonach das α -Oximhydroxyl dem Carboxyl abgewandt, in den durch Salzsäuregas gebildeten secundären Formen, die durch Natronhydrat wieder in die ursprünglichen zurückgehen, ist das α -Oximhydroxyl dem Carboxyl zugewandt.

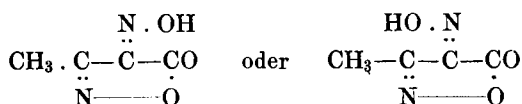
Beide sind somit zu unterscheiden als



Nachfolgende Tabelle gibt eine Uebersicht über diese Stereoisomeren und ihre wesentlichsten Beziehungen.



Ob die Configuration des Endproductes, des Oximidomethylsynoxalons der Stereoformel



entspricht, lässt sich nicht ganz sicher bestimmt entscheiden. Da es aber gegen Salzsäure stabil ist und sich spontan aus der in der Tabelle darüberstehenden Amphisäure bildet, so dürfte es wohl die erstere Formel besitzen. Freilich muss man dann annehmen, dass bei der Anhydrisirung der Methylsynglyoximcarbonsäure zu Oximidomethylsynoxazolons durch Essigsäureanhydrid das betreffende Hydroxyl aus der Syn- in die Anti-Stellung gedreht werde. Uebrigens ist diese Frage für den vorliegenden Fall von untergeordneter Bedeutung. Sie steht ebenfalls im Zusammenhange mit der andern wichtigen, aber ebenfalls noch nicht erledigten Frage über die Configuration ringförmiger Oxime, welche bekanntlich noch nie in stereoisomeren Formen aufgefunden worden sind. Dass sich die Methylsynglyoximcarbonsäure nicht zu Methylazoxazolcarbonsäure anhydrisiren lässt, erscheint ebenfalls auffallend, doch wird hierauf bei den entsprechenden Producten aus Benzoylessigäther eingegangen werden.

Im Uebrigen ersieht man aus der Tabelle, wie die Ester in ganz normaler Weise nach Art der Ketoxime, beziehungsweise der Ketoximcarbonsäuren in einander übergehen und wie bei ihrer Acetylirung durch Essigsäureanhydrid die Configuration erhalten bleibt, durch Acetylchlorid aber, in Folge der frei werdenden Salzsäure, die Configuration der Synglyoxime in die gegen Salzsäure stabile Amphilagerung verwandelt wird. Im Vergleiche mit den eigentlichen Ketoximen sind diese Carbonsäureäther von besonderer Beweglichkeit. Die Leichtigkeit des Ueberganges ist bei den Säuren noch gesteigert, aber, weil hier die säure-stabile Amphiconfiguration viel begünstigter ist, in einseitiger Richtung. Hier streben alle Configurationen der Bildung des Oximidomethylsynoxazolons zu, welches, einmal gebildet sich bisher nicht mehr in die Säure der Synconfiguration hat wandeln lassen.

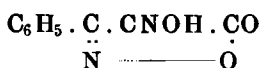
Auch bei der Bildung dieser Dioxime aus Isonitrosoacetessigäther und Hydroxylamin spielen diese Verhältnisse eine Rolle; denn je stärker sauer die Reactionsflüssigkeit ist, um so grösser ist die Ausbeute an Oximidomethylsynoxazolons, und um so geringer ist diejenige an Methylsynglyoximcarbonsäureäther.

B. Ueber die Dioxime aus Benzoylessigäther.

Derivate der Phenylglyoximcarbonsäure.

Auch diese Dioxime wären natürlich in vier Stereoisomeren denkbar.

Im auffallenden Unterschiede zu den Dioximen aus Acetessigäther lassen sich indess aus Benzoylessigäther überhaupt nicht die ursprünglich zu erwartenden Aether der Phenylglyoximcarbonsäure $C_6H_5 \cdot CNOH \cdot CNOH \cdot COOR$, weder direct noch indirect erhalten, und damit ist auch das Suchen nach Stereoisomeren von dieser Structurformel ausgeschlossen. Unter allen Umständen entstand, trotz zahlreicher Abänderungen in den Versuchsbedingungen, stets nur das bereits von Claisen beschriebene Oximidophenylsynoxazolon



Alle Versuche zum Auffinden von Stereoisomeren in der Phenylreihe mussten daher ihren Ausgangspunkt vom Oximidophenylsynoxazolon nehmen.

Hierbei ist es allerdings geglückt, das Vorhandensein von zwei verschiedenen Phenylglyoximcarbonsäuren

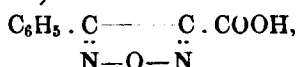


wenn auch nur in Lösung, also indirect, nachzuweisen. An sich sind beide Säuren nicht beständig, weil sie beide sehr leicht, beziehungsweise spontan unter Wasserabscheidung andere Producte liefern — wieder in gewissem Gegensatze zu den Methylglyoximcarbonsäuren, deren eine wenigstens in freiem Zustande stabil ist.

Oximidophenylsynoxazolon bildet, wie das entsprechende Methylderivat, rothe Alkalisalzlösungen und giebt in diesem Zustande charakteristische Niederschläge mit gewissen Schwermetallsalzen. Allein durch überschüssige Aetzalkalien entfärben sich die Lösungen schon bei gewöhnlicher Temperatur, geben alsdann, vorsichtig neutralisirt, andere Fällungen mit Schwermetallsalzen und durch Mineralsäuren eine ölige Säure, die sich indess langsam von selbst zum ursprünglichen Oximidophenylsynoxazol zurückverwandelt. Man hat hier eine in Form von Salzen stabile, in freiem Zustande sehr labile Phenylglyoximcarbonsäure vor sich.

Anders ist das Verhalten des Oximidophenylsynoxazolons gegenüber Alkalicarbonaten. Die betreffende Lösung entfärbt sich erst nach anhaltendem Kochen und giebt alsdann neutralisirt wieder neue typische Schwermetallsalz-Niederschläge. Sie enthält eine neue, durch diese Reactionen von der obigen verschiedene Phenylglyoximcarbonsäure. Dieselbe ist in freiem Zustande nicht einmal vorübergehend festzuhalten, sondern anhydrisirt sich sofort, aber, je nachdem man die

Sodalösung in Mineralsäuren einträgt oder umgekehrt verfährt, in zweierlei Sinne; im ersten Falle zu einer neuen, dem Oximidophenylsynoxazolone isomeren Säure, der Phenylazoxazolcarbonsäure (Phenylfurazancarbonsäure)



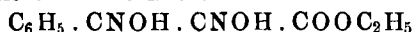
im zweiten Falle aber wieder zu dem ursprünglichen Oximidderivat.

Die Phenylazoxazolcarbonsäure ist, einmal gebildet, sehr beständig und lässt sich weder durch Säuren noch durch Alkalien in eine der vorher besprochenen Säuren, also auch nicht mehr in Oximidophenylsynoxazolone zurückverwandeln.

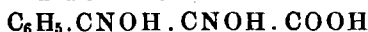
Da nun umgekehrt die heiss bereitete Carbonatlösung des Oximidophenylsynoxazolons dieser letztern Umwandlung sehr leicht fähig ist, sich auch sonst leichter zersetzt (z. B. beim Eingiessen in heisse Schwefelsäure erhebliche Mengen von Benzotrinitril liefert), so ist die sehr beständige Azoxazolcarbonsäure noch nicht von vornherein in der Carbonatlösung vorhanden. Auch sind in Uebereinstimmung damit die Metallsalzfällungen der Phenylazoxazolcarbonsäure wieder von denen der beiden obigen Phenylglyoximcarbonsäuren verschieden.

Kurz zusammengefasst steht also Folgendes fest:

Es fehlen nicht nur die Aether



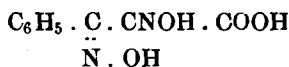
gänzlich, sondern auch die Säuren



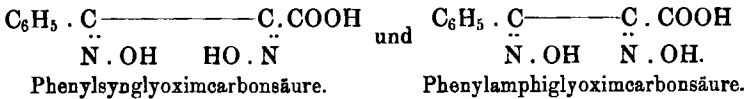
existiren in freiem Zustande nicht oder wenigstens nur vorübergehend, wohl aber als Salze in verschiedenen Formen, je nachdem das Oximidophenylsynoxazolone durch Aetznatron oder durch Sodalösung aufgespalten worden ist. Die in Aetznatron vorhandene Säure anhydrisirt sich nur in einerlei Sinne, d. h. wieder zum ursprünglichen Oximidophenylsynoxazolone; die in Sodalösung existirende Säure aber je nach den Umständen entweder ebenfalls zum Oximidophenylsynoxazolone oder zur Phenylazoxazolcarbonsäure.

Die Configuration dieser zwei Phenylglyoximcarbonsäuren lässt sich auf Grund dieses Verhaltens durch folgende Ueberlegung ermitteln. Von den vier denkbaren Configurationsformeln, welche denen der Dioxime aus Acetessigäther genau entsprechen, kommen aus denselben Gründen hier nur diejenigen in Betracht, welche das β -Oximhydroxyl in der Syn-Stellung zum Carboxyl enthalten, wie dies bisher für alle β -Ketoxime nachgewiesen ist.

Die Stereoformel beider Phenylglyoximsäuren lässt sich also zunächst so auflösen:



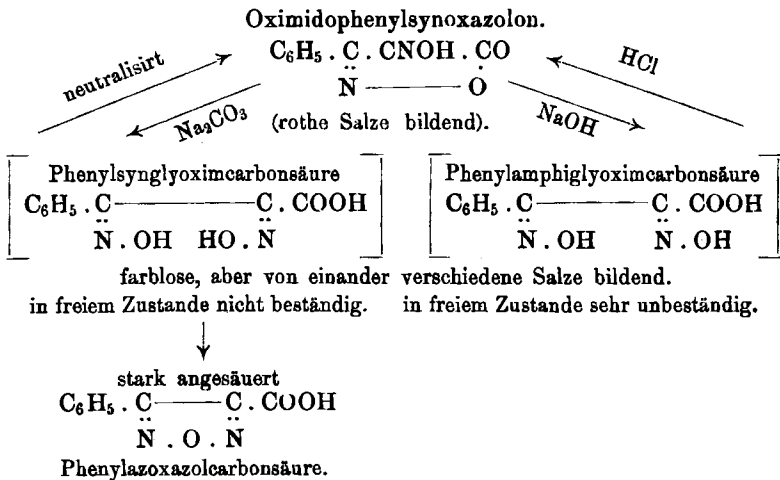
womit übereinstimmt, dass sie sich beide zu Oximidophenylsynoxazon anhydriisieren lassen. Beide unterscheiden sich also nur hinsichtlich der räumlichen Stellung des α -Oximhydroxyls im Sinne der Formeln als:



Da nur die in Sodalösung, nicht aber die in Aetznatron vorhandene Säure sich zu Phenylazoxazolcarbonsäure anhydriisieren lässt, so ist die erstere Säure das Synglyoxim- und die letztere das Amphiglyoximderivat.

Die erstere Configurationsformel drückt auch sehr gut die je nach den Bedingungen in zweierlei Sinne verlaufende Anhydriisierung der Phenylsynglyoximcarbonsäure aus: Das in β -Stellung befindliche Hydroxyl vermag sowohl mit dem ihm zugewandten α -Oximhydroxyl, als auch mit dem ihm ebenfalls correspondirenden Hydroxyl des Carboxyls zu reagiren, d. i. sowohl Phenylazoxazolcarbonsäure als auch Oximidophenylsynoxazon zu bilden.

Diese Verhältnisse werden noch in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

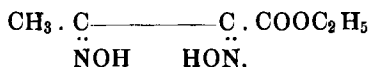


Die wesentlichste Abweichung der phenylirten Reihe von der methylirten besteht danach, abgesehen von dem Fehlen der stereoisomeren Ester und ihrer Diacetate und der viel grösseren Unbeständigkeit der freien Säuren, vor allem darin, dass das Phenylazoxazolcarbonsäure existirt und sehr stabil ist, während die Methylazoxazolcarbonsäure nicht erhalten werden konnte, sondern statt deren immer nur das isomere Oximidomethylsynoxazon entsteht. Worauf diese eigenthümliche, an sich ja nicht ins Gebiet der stereoisomeren Di-

Diese beiden Verbindungen werden nun zweckmässiger nicht durch Bariumcarbonat, sondern durch Ausschütteln des ätherischen Extractes mit Sodalösung getrennt, wobei der Ester unverändert zurückbleibt, während das Synoxazon in die alkalische Schicht geht und durch Ansäuern und mehrmaliges Ausäthern isolirt wird. Unter allen Umständen entsteht der Aether gegenüber dem Oxazolderivat in ganz vorwiegender Menge. Trotzdem ist es möglich, durch Abänderung der Bedingungen beim Entstehen des Gemenges mehr oder weniger des Azoxazolons zu erhalten. Wendet man nämlich salzsaures Hydroxylamin an, dann geht ein grösserer Theil des Isonitrosoacetessigäthers in das Oximidomethylsynoxazon über. Aetzalkalische Lösung wirkt zwar stark verschmierend; gebraucht man aber beinahe neutrales Hydroxylamin, so erhält man fast ausschliesslich das Dioxim des Esters. So entstanden aus 50 g Acetessigäther bei Anwendung von salzsaurem Hydroxylamin (und besonders auch dann, wenn dieses lange Zeit einwirkte) nach oft wiederholten Bestimmungen höchstens 15 g, von neutralem Hydroxylamin dagegen in der Regel 20 g Methylsynglyoximäther. Die Menge des Synoxazolons liess sich direct kaum bestimmen, weil es erstens sehr leicht löslich ist, und weil es zweitens stets von einem braunen Oel begleitet und dadurch theilweise in Lösung gehalten wird.

Methylsynglyoximcarbonsäureäther.

(α - β -Diisonitrosobuttersäureäthylester von Cérésolle und Koeckert).



Die Substanz ist bereits von den genannten Chemikern analysirt worden.

Die Molecularbestimmung nach Raoult ergab:

In Eisessig gelöste Substanz in Prozenten = 0.941.

C (für Eisessig) = 39.

Depression = 0.215⁰.

	Gefunden	Ber. für C ₆ H ₁₀ N ₂ O ₄
Molekulargewicht:	172	174

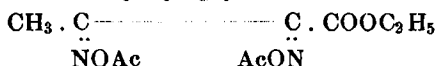
Wegen des Vergleiches mit dem später zu besprechenden isomeren Ester sollen hier die Eigenschaften dieses ursprünglichen Aethers, obgleich sie schon zum Theil von Cérésolle und Koeckert angegeben worden sind, nochmals angeführt werden.

Methylsynglyoximcarbonsäureäther bildet aus Aether krystallisirt weisse, radiär gruppirte Nadeln, welche bei 115⁰ sich röthlich färben und bei 142⁰ unter Gasentwicklung schmelzen. Er löst sich leicht in Alkohol und Aether, in heissem Wasser viel leichter als in

kaltem und wird aus diesem wieder unverändert in Form von Blättchen zurückerhalten. Er färbt sich mit Alkalien nicht, ist in Säuren absolut unlöslich und wird durch diese aus alkalischen Lösungen unvollständig wieder abgeschieden. Bei längerer Berührung des Aethers mit Aetznatron verseift er sich zu der zugehörigen Methylsynglyoximcarbonsäure.

Unter den Fällungen, welche durch eine mit Essigsäure vorsichtig neutralisirte, ammoniakalische Lösung des Synglyoximäthers in Schwermetallsalzlösungen erzeugt werden, ist gegenüber dem isomeren Aether die grüne Fällung mit Kupferacetat besonders charakteristisch.

Diacetat des Methylsynglyoximcarbonsäureäthers.



Man löst Methylsynglyoximcarbonsäureäther in der nöthigen Menge Essigsäureanhydrid auf und dunstet die Lösung über Schwefelsäure und Natron im Vacuum ab. Der erhaltene Rückstand, zuerst ein gelbes Oel, erstarrt erst nach längerer Zeit, wird alsdann mit Ligroin abgewaschen, aus absolutem Aether umkrystallisirt und ergibt hierbei das reine Diacetat des Methylsynglyoximcarbonsäureäthers in Form weisser Nadeln vom Schmelzpunkt 50°.

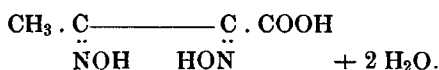
0.2076 g Substanz gaben bei 11° und 720 mm Druck 20.3 cem feuchten Stickstoff.

	Gefunden	Berechnet für C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O ₆
N	11.02	10.88 pCt.

Das Diacetat ist leicht in Aether, weniger in Alkohol und Chloroform und fast nicht in kaltem Wasser löslich, kann aber aus heissem Wasser unzersetzt umkrystallisirt werden. Von Alkalien sowie von Soda wird es ohne Färbung aufgenommen; beim sofortigen Ansäuern der Alkalilösung wird es in den ursprünglichen Ester, nach längerem Stehen aber in die Methylsynglyoximcarbonsäure vom Schmelzpunkt 101° verwandelt, welche durch Ausziehen mit Aether zu gewinnen ist. Anders verhält sich die Sodalösung. Kocht man dieselbe, so färbt sie sich nach einiger Zeit roth und ergibt alsdann angesäuert das Oximidomethylsynoxazon vom Schmelzpunkt 132°.

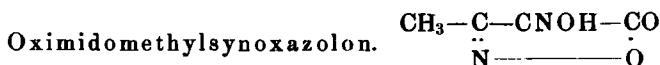
Methylsynglyoximcarbonsäure.

(Diisonitrosobuttersäure von Cérésolle und Koeckert).



Man lässt Methylsynglyoximcarbonsäureäther mit überschüssiger concentrirter Natronlauge einige Tage stehen, entfernt dann den allfällig noch nicht verseiften Ester durch Aether, säuert hierauf vor-

Inneres Anhydrid der Methylamphiglyoximcarbonsäure.



Wie schon früher bemerkt, wird bei der Behandlung des Isosnitrosoacetessigäthers mit salzsaurem Hydroxylamin neben Methylsynglyoximcarbonsäureäther ein sauer reagirender, sich mit Alkalien roth färbender Körper erhalten, welcher von Cérésolle und Koeckert entsprechend der Formel $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_7$ als äusseres Anhydrid ihrer Diisonitrosobuttersäure angesehen wurde. Er besitzt indess die einfachere Formel $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Wird diese nach den genannten Chemikern dargestellte Verbindung nämlich bis gegen 100° erwärmt, so verliert sie ein halbes Molekül Krystallwasser.

0.2070 g Substanz verloren beim Erwärmen 0.0136 g Wasser oder in Procenten:

Ber. für $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 6.56	6.57 pCt.

Das nunmehr wasserfreie Product ergab:

aus 0.1760 g Substanz 0.0544 g Wasser und 0.2386 g Kohlensäure.

	Gefunden	Ber. auf $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$
C	36.97	37.48 pCt.
H	3.40	3.13 »

Diese, sowie die unten folgenden Zahlen stimmen trotz der unzweifelhaften Reinheit des Ausgangsmaterials mit den auf die Formel berechneten nicht scharf überein. Zur Erklärung dieses Umstandes mag daran erinnert werden, dass schon Cérésolle und Koeckert die Schwierigkeit hervorhoben, das Product zu verbrennen. Sowie dasselbe geschmolzen ist, zersetzt es sich geradezu explosionsartig unter stürmischer Gasentwicklung, so dass trotz Anwendung zweier Schiffchen und Vertheilung der Substanz in kleine Häufchen, einerseits die Stickstoffoxyde nicht völlig reducirt werden, und andererseits die Kohlensäure nicht völlig absorbirt wird.

Das Oximidomethylsynoxazon bildet sich aber auch aus der Methylsynglyoximcarbonsäure. Diese letztere verliert, wie oben erwähnt, im Schwefelsäureexsiccator zunächst $1\frac{1}{2}$ Molekül Krystallwasser, geht aber nunmehr äusserst leicht, schon bei der Berührung mit Salzsäuregas bei gewöhnlicher Temperatur, ja bisweilen scheinbar von selbst durch die sauren Dämpfe des Arbeitsraumes unter Verlust noch eines Moleküls Wasser in Oximidomethylsynoxazon über.

0.4770 g entwässerte Methylsynglyoximcarbonsäure, über Salzsäuregas im Exsiccator einige Stunden aufbewahrt, hatten verloren 0.0580 g Wasser oder in Procenten:

Ber. für $(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}) - \text{H}_2\text{O}$	Gefunden
H_2O 12.95	12.95 pCt.

Zum Schlusse ist noch zu erwähnen ein aus Methylsynglyoximcarbonsäure durch Acetylchlorid gebildetes

Monoacetat einer Methylglyoximcarbonsäure, $C_6H_8N_2O_5$.

Löst man Methylsynglyoximcarbonsäure in Acetylchlorid, so bleibt beim Verdunsten im Exsiccator ein fast weisser Rückstand, welcher, aus Alkohol krystallisirt, die Zusammensetzung eines Monoacetats der Methylglyoximcarbonsäure zeigte.

I. 0.2352 g Substanz ergaben 0.3264 g Kohlensäure und 0.0920 g Wasser.

II. 0.1844 g Substanz bei 10^0 und 711 mm Barometerstand 24.6 ccm feuchten Stickstoff.

	Berechnet für $C_6H_8N_2O_5$	Gefunden		
		I.	II.	
C	38.29	37.84	—	pCt.
H	4.25	4.34	—	›
N	14.89	—	14.95	›

Dieses Acetylderivat krystallisirt aus Alkohol in Form von weissen Krystallnadeln, die sich in Wasser und Alkohol leicht, in Aether weniger lösen, bei 150^0 schmelzen und sauer reagiren. In Alkalien löst es sich mit schwach rosarother Farbe auf und wird hierdurch schon bei gewöhnlicher Temperatur zu der ursprünglichen Methylsynglyoximcarbonsäure verseift. Zur Ermittlung seiner Constitution und Configuration wurden keine besondern Versuche angestellt.

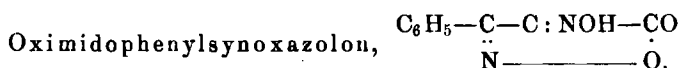
II. Versuche über die Dioxime aus Benzoylessigäther.

Derivate der Phenylglyoximcarbonsäure.

Oximidobenzoylessigäther, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CNOH \cdot COOR_1$ nach Baeyer und Perkin hergestellt, sollte durch Hydroxylamin in sein Dioxim $C_6H_5 \cdot CNOH \cdot CNOH \cdot COOC_2H_5$, bezw. in die zugehörige Säure übergehen. Das Monoxim wurde unter den verschiedensten Bedingungen mit salzsaurem, neutralem und alkalischem Hydroxylamin behandelt, wobei im einen Falle nur die berechnete Menge, im andern Falle ein überschüssiges Quantum zugesetzt und jedesmal die eine Hälfte der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und die andere gekocht wurde. Allein, wie schon im ersten Theil erwähnt ist, war in keinem Falle das normale offene Dioxim der Säure, bezw. des Aethers zu erhalten. Der Isonitrosobenzoylessigäther wurde entweder gar nicht verändert oder ohne weiteres in braune harzige Oele verwandelt, oder endlich partiell in das von Claisen schon auf andere Weise bequemer dargestellte lactonartige Anhydrid, in das Oximidophenylsynoxazolone übergeführt.

Wird nun umgekehrt Benzoylessigäther zuerst mit Hydroxylamin behandelt, so entsteht in jedem Falle das von A. Hantzsch bezw. Claisen schon erhaltene Phenylsynoxazolone und aus diesem durch salpetrige Säure wiederum die oben erwähnte Ringverbindung: das

Oximidophenylsynoxazol. Dieses innere Anhydrid einer Phenylglyoximcarbonsäure musste daher zum Ausgangspunkt der weiteren Untersuchungen gemacht werden.

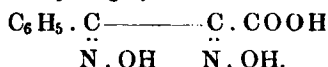


entsteht am bequemsten aus dem nach A. Hantzsch¹⁾ aus Benzoylessigäther durch Hydroxylamin in alkalischer Lösung quantitativ gebildeten Phenylsynoxazol durch Nitrosirung nach A. Claisen²⁾. Den von Claisen angeführten Eigenschaften ist nichts Wesentliches hinzuzufügen. Genau wie das entsprechende Methylderivat, löst es sich in berechneter Menge von Aetznatron, sowie auch in überschüssigem Ammoniak und Natriumcarbonat unter Bildung rother Salze und giebt in diesen neutral gemachten Lösungen mit Silbernitrat und Mercurichlorid eine weisse, mit Bleiacetat eine schwach röthliche und mit Kupferacetat eine schmutzig grüne Fällung.

Die rothe Lösung der Natriumverbindung wird, wie in der Methyldreihe, beim Stehen mit überschüssigem Natronhydrat schon in der Kälte, diejenige in überschüssigem Natriumcarbonat erst beim anhaltenden Kochen farblos; die beiden Lösungen enthalten alsdann, wie im allgemeinen Theil bereits erwähnt, die Salze zweier verschiedener Phenylglyoximcarbonsäuren. Das in Aetznatron beständige Isomere ist als Amphiglyoximderivat, das in Carbonatlösung entstandene als Synderivat im Folgenden zu besprechen.

Da man aus Benzoylessigäther keinem Phenylglyoximcarbonsäureäther darstellen konnte, so wurde schliesslich umgekehrt versucht, dies durch Esterificirung des Oximidophenylsynoxazols zu erreichen. Allein die verschiedenartig abgeänderten Versuche, besonders auch die Behandlung der Natrium- und Silberverbindung mit Jodalkyl waren ebenfalls erfolglos.

Phenylamphiglyoximcarbonsäure,



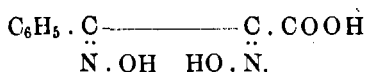
Wird Oximidophenylsynoxazol in überschüssigem Natronhydrat gelöst und stehen gelassen, bis die anfänglich rothe Lösung entfärbt ist, so ist eine offene Phenylglyoximcarbonsäure entstanden. Neutralisirt man nämlich vorsichtig, so bleibt die Lösung farblos, giebt also nicht wieder das rothe Salz des ursprünglichen Oximidophenylsynoxazols. Diese farblose Lösung giebt auch von denjenigen des Ox-

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 502.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 140.

imidoderivates verschiedene Fällungen mit Schwermetallsalzen; nämlich mit Kupferacetat nicht eine schmutzig grüne Fällung, sondern eine schwarzbraune Färbung, mit Bleiacetat nicht eine schwachröthliche, sondern eine weisse Fällung, wird aber von Mercurichlorid nicht verändert. Die freie Säure lässt sich im Gegensatz zu ihrem nachher zu besprechenden in Carbonatlösung entstandenen Isomeren wenigstens vorübergehend isoliren; denn beim Ansäuern der Natronlösung unter Kühlung erscheint zunächst ein schwach gelbliches Oel, welches jedenfalls die Säure darstellt und mit Aether extrahirt werden kann. Allein sowohl beim Stehen in der Lösung als auch beim Versuche, den Aetherauszug zu trocknen, erstarrte das Oel so rasch, dass es nicht gelang, die Säure zu analysiren. Sie anhydrisirt sich äusserst leicht zum Oximidophenylsynoxazon; denn das fest gewordene Product ist mit diesem Körper identisch. Dass aber das Oel nicht etwa nur als ein verunreinigtes und deshalb nicht sogleich erstarrendes Oxazon aufzufassen ist, wird dadurch bewiesen, dass es sich unmittelbar nach seiner Abscheidung durch Säuren in Natronhydrat ohne Farbe wieder löst. Dass ferner in der Aetznatronlösung eine andere Säure als in der Natriumcarbonatlösung des Oximidophenylsynoxazons enthalten ist, geht daraus hervor, dass die Aetznatronlösung unter denselben Umständen, unter welchen, wie sogleich besprochen werden wird, die Sodalösung Phenylazoxazolcarbonsäure liefert, ebenfalls nur Oximidophenylsynoxazon erzeugt.

Phenylsynglyoximcarbonsäure,



Als Nachweis für die Existenz einer vom Oximidophenylsynoxazon und von der obigen Säure verschiedenen Substanz in der kochend entfärbten Sodalösung desselben, lassen sich folgende, in der neutralisirten Lösung entstehende Fällungen anführen: Im Unterschied von der rothen Bleiverbindung des Oximidophenylsynoxazons entsteht hier durch Bleiacetat ein weisser Niederschlag, durch Kupferacetat überhaupt keine Fällung, sondern nur eine hellgrüne Färbung und durch Mercurichlorid weder Fällung noch Färbung.

Die freie Säure lässt sich auch nicht einmal vorübergehend isoliren. Setzt man zu der Lösung der Phenylsynglyoximcarbonsäure in Natriumcarbonat verdünnte Säure, so wird augenblicklich Oximidophenylsynoxazon als ihr lactonartiges Anhydrid gefällt. Dagegen entsteht aus ihr unter andern Umständen die dem Synoxazon isomere Phenylazoxazolcarbonsäure, wodurch die Synconfiguration dieser Verbindung angedeutet wird.

	Berechnet	Gebraucht
ccm Natronlauge	3.8	3.8

Phenylazoxazolcarbonsäure giebt mit Kupferacetat und Bleiacetat weder eine Fällung noch eine Färbung, mit Silbernitrat und Mercurichlorid dagegen einen weissen Niederschlag und durch Behandlung des Silbersalzes mit Jodmethyl den bei 35° schmelzenden Methyläther. Mit Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid liefert sie keine Acetylverbindung, welche Indifferenz der Abwesenheit von Oximhydroxylen gemäss der Formel entspricht. Charakteristisch ist auch die grosse Beständigkeit dieser Azoxazolsäure gegenüber Säuren; denn sogar längere Berührung mit concentrirter Schwefelsäure vermag sie nicht zu verändern. Versuche, aus ihr das von Russanow¹⁾ schon dargestellte Phenylazoxazol zu erhalten, blieben ohne Erfolg. Die Destillation des Silbersalzes konnte wegen seiner Explosibilität nicht ausgeführt werden.

311. A. Hantzsch: Ueber Beziehungen zwischen Constitution, Configuration und chemischem Verhalten der Oxime.

(Eingegangen am 22. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Dass die Natur und die Verkettung der Atome innerhalb des Moleküles, wie sie durch die Constitutionsformeln der Structurchemie ausgedrückt wird, auf ihre relative räumliche Anordnung, also auf die Configuration einen sehr bedeutenden Einfluss ausübt, ist besonders für stereoisomere Kohlenstoffverbindungen bereits von verschiedenen Seiten hervorgehoben und in einigen Fällen auch im Detail verfolgt worden. Die Configuration wird bekanntlich beeinflusst durch den besonders von J. Wislicenus betonten elektrischen Gegensatz zwischen positiven und negativen Atomen bezw. Atomgruppen, der sich als »Anziehung« bezw. »Abstossung« äussert, danach ist z. B. Fumarsäure begünstigter als Maleinsäure, weil die ungleichartige Radicale $\text{CO}\ddot{\text{O}}\text{H}$ und $\overset{+}{\text{H}}$ einander mehr anziehen, als die gleichartigen; ebenso wird die Nichtexistenz zweier Dichloräthylene z. B. darauf zurückgeführt, dass die Configuration $\begin{array}{c} \text{Cl} \cdot \text{C} \cdot \text{H} \\ \text{Cl} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{H} \end{array}$ gegenüber der stereoisomeren $\begin{array}{c} \text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{Cl} \\ \text{Cl} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{H} \end{array}$ in Folge der starken Anziehung zwischen Chlor

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 3497.