

	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 $\begin{array}{c} \text{Cl} \cdot \text{C} \cdot \text{H} \\ | \\ \text{Cl} \cdot \text{C} \cdot \text{H} \end{array}$ gegenüber der stereoisomeren $\begin{array}{c} \text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{Cl} \\ | \\ \text{Cl} \cdot \text{C} \cdot \text{H} \end{array}$ in Folge der starken Anziehung zwischen Chlor

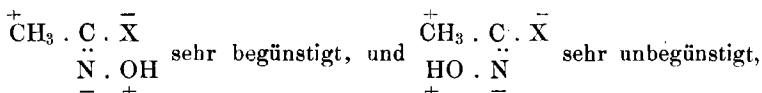
¹⁾ Diese Berichte XXIV, 3497.

und Wasserstoff so unbegünstigt ist, dass sie bisher nicht gefasst werden konnte, sondern sich spontan in diese letztere umlagert. Dieser auf die Natur der Radicale zurückgeführte, gewissermaassen rein chemische Einfluss der das Molekül zusammensetzenden Atome auf dessen räumliche Anordnung ist aber bekanntlich nicht überall direct zu erkennen; er wird jedenfalls durch ein zweites Moment sehr wesentlich modificirt, welches etwa gleichzeitig von V. Meyer und Auwers, sowie von C. Bischoff bei Untersuchung gewisser Dicarbonsäuren und Ketonsäuren hervorgehoben wurde, und welches man wohl schwerlich auf eine andere Ursache als auf die im einzelnen freilich noch völlig unbekanntes räumlichen Dimensionen der Atome bezw. Atomgruppen zurückführen kann. Man wird geradezu von einer »Platzfrage« der Atome innerhalb des Moleküles ¹⁾ reden dürfen; gewisse Configurationen werden deshalb unbegünstigt sein, oder überhaupt nicht bestehen können, ja, gewisse der Structurformel nach sehr wohl mögliche Reactionen werden deshalb nicht eintreten können, weil die betreffenden Gruppen nicht neben einander Platz finden, bezw. sich nicht so sehr nähern können, dass sie in ihre gegenseitige Wirkungssphäre gelangen. Um vorläufig nur einige Beispiele für den ersten Fall zu geben, so bestehen bekanntlich zwar die Säuren (CH.COOH)₂ als Fumar- und Maleinsäure in beiden Configurationen und zwar letztere als unbegünstigte Form, ihre Dimethyl-derivate (CCH₃.COOH)₂ dagegen nur in einer einzigen Configuration und zwar in derselben maleinoiden) Anordnung, welche bei den ursprünglichen Säuren labil ist; so bestehen bekanntlich zwar die beiden Benzaldoxime C₆H₅.CNOH.H; ersetzt man aber, wie in dem erwähnten Falle, das an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatom durch Methyl, so existirt das so resultirende Oxim des Acetophenons C₆H₅.CNOH.CH₃ nur in einer einzigen Configuration. Diese leicht zu vermehrenden Beispiele zeigen also, dass durch Vertretung von Wasserstoff durch Methyl die Möglichkeiten der räumlichen Anordnung verändert, bezw. vermindert werden, dass die zwar denkbare zweite Configuration mehr oder minder labil, bezw. gar nicht mehr existenzfähig wird. Diese Erscheinungen können nicht, oder wenigstens nicht direct und unmittelbar auf den Gegensatz zwischen positiv und negativ zurückgeführt werden; denn da Methyl für positiver angenommen wird, als Wasserstoff, so sollte eigentlich, ebenso wie die

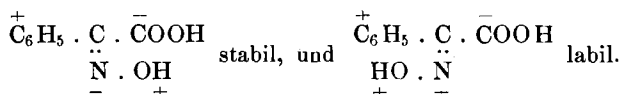
nicht existirende Dimethylfumar säure $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{COOH} \\ \text{COOH} \cdot \ddot{\text{C}} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ stabiler sein
 müsste, als Dimethylmaleinsäure $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{COOH} \\ \text{CH}_3 \cdot \ddot{\text{C}} \cdot \text{COOH} \end{array}$, auch bei den Oxi-

¹⁾ vergl. z. B. C. Bischoff, Jahrbuch d. Chemie für 1891, Seite 135 ff 177 etc.

men die bisher noch nie nachgewiesene Configuration $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} \\ \text{HO} \cdot \ddot{\text{N}} \end{array}$ be-
 günstiger sein, als die Configuration $\begin{array}{c} \text{H} \cdot \text{C} \\ \text{HO} \cdot \ddot{\text{N}} \end{array}$. Wenn gerade das Um-
 gekehrte eintritt, so wird man sich eben vorläufig lieber damit be-
 gnügen, den dem Wasserstoff entgegengesetzten Einfluss der Methyl-
 gruppe auf die Configuration einfach als eine Folge der grösseren
 oder geringeren Anziehung der Gruppen aufeinander zu bezeichnen
 — ohne dass damit wirklich anziehende oder gar abstossende
 Kräfte angenommen oder überhaupt bestimmte Vorstellungen
 von der wahren Ursache derartiger Erscheinungen erweckt
 werden sollen. Ebenso wenig soll auch behauptet werden, dass
 der elektrische Gegensatz der Gruppen innerhalb des Moleküles
 bei stereoisomeren Oximen keinen Einfluss auf die Stabilitäts-
 verhältnisse der Configurationen habe. Im Gegentheile lässt sich
 derselbe gerade hier bei einfacheren Oximen in dem bekannten
 Sinne nachweisen: es hat sich z. B. aus dem elektrischen Leitvermögen
 von Oximidosäuren die von vornherein wahrscheinlichere Thatsache
 bestätigt, dass von den Bestandtheilen der Oximgruppe N . OH der
 Stickstoff negativer ist als der Wasserrest. Da nun bei den bisher
 untersuchten Oximen der Form $\text{CH}_3 \cdot \text{CNOH} \cdot \text{X}$ das Methyl seiner-
 seits stets positiver ist als das mit X bezeichnete Radical, so werden
 gemäss der Erfahrung die Beziehungen herrschen:



desgleichen bei den Oximen $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CNOH} \cdot \text{COOH}$, in welchen
 COOH negativer ist als C_6H_5 , die thatsächlich bestätigten Beziehungen:

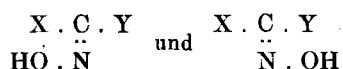


Indessen lässt sich diese einfache Abhängigkeit der Configuration von
 der elektrischen Wirkung der Radicale schon bei etwas complicirteren
 Oximen, besonders bei solchen mit längerer Kohlenstoffkette, nicht mehr
 ungetrübt erkennen; dies dürfte vielleicht nur in der Unzulänglichkeit
 unserer Stereoformeln beruhen, welche ja bisher immer nur ein ein-
 seitiges und ganz unvollständiges Bild der intramolecularen Lage-
 rungsverhältnisse geben. In Wirklichkeit könnten gerade bei compli-
 cirteren Verbindungen gewisse Gruppen ganz andere Entfernungen
 aufweisen, als es nach derartigen Annäherungsformeln den An-
 schein hat. Ich glaube daher, um es zu wiederholen, dass der
 Einfluss der Radicale auf die Configuration vorläufig viel eher ver-

schleiert, als geklärt wird, wenn man diesen Einfluss direct auf elektrischen Gegensatz zurückzuführen sich bestrebt, als wenn man sich mit der Thatsache des specifischen Einflusses gewisser Gruppen begnügt und denselben im Einzelnen möglichst genau untersucht. Jedenfalls würde es auch auf dem Gebiete der Oxime zu Trugschlüssen führen, wenn man aus der elektrischen Anziehung bezw. Abstossung der Radicale a priori Stabilität und Labilität der Configuration bestimmen wollte.

Der Einfluss der Constitution auf die Configuration, d. i. der Einfluss der Radicale auf die Existenz, Beständigkeit und die Reactionen stereoisomerer Moleküle ist nun wohl auf keinem Gebiete im Einzelnen bereits so genau ermittelt worden, als innerhalb der an sich kleinen Gruppe der Oxime. Diese Ergebnisse sind in zahlreichen Einzeluntersuchungen verstreut, und z. Th. nur versteckt enthalten; es dürfte aber gegenwärtig an der Zeit sein, dieselben im Zusammenhange vorzuführen und die sich ergebenden Regelmässigkeiten hervorzuheben.

I. Einfluss der Constitution asymmetrischer Oxime auf die Beständigkeit bezw. Existenz der beiden Configurationen



Dass die Existenz bezw. Beständigkeit der beiden Configurationen in hohem Grade von der Natur der beiden mit X und Y bezeichneten Radicale eines asymmetrischen Oxims abhängt, ist beinahe gleichzeitig mit Aufstellung der neuen Theorie der Oxime von Werner und mir erkannt worden. Aber seitdem sind beim genaueren Studium der verschiedensten Oxime auch feinere qualitative Unterschiede dieser Art bekannt geworden; es sind zahlreiche Anhaltspunkte dafür gefunden

1) Ueber diesen von verschiedenen Autoren und auch von mir selbst gebrauchten Ausdruck der »Abstossung« zweier Radicale von einander (z. B. des Methyls vom Oximhydroxyl) sei zur Vermeidung allfälliger Missverständnisse Folgendes bemerkt: Eine derartige Ausdrucksweise bedeutet nach meiner Meinung nicht, dass sich die betr. Radicale (z. B. Methyl und Hydroxyl in den Oximen von der Configuration $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{X} \\ \ddot{\text{N}} \cdot \text{OH} \end{array}$) wirklich abstossen; im Gegentheile werden auch sie eine gewisse Anziehung auf einander ausüben; allein dieselbe ist geringer, als die ihr entgegenwirkenden Kräfte (z. B. als die Wirkung des Radicales X auf das Oximhydroxyl), und kommt deshalb nie bezw. kaum zur Wirkung, so dass man kürzer und prägnanter, obgleich weniger correct, in diesen Fällen von »Abstossung« sprechen kann.

worden, dass diese Radicale je nach ihrer Natur nicht nur verschieden, sondern immer in demselben Sinne verschieden wirken. Man kann aus dem Vergleich der verschiedensten Oxime geradezu eine Skala der Wirksamkeit der Radicale X und Y hinsichtlich ihrer Anziehung auf das Hydroxyl aufstellen und danach die Beständigkeit bezw. Existenzfähigkeit der beiden Stereoisomeren aus dem vereinten Einflusse dieser beiden Radicale herleiten.

Diese Scala, welche allerdings nur die häufigst vorkommenden Radicale umfasst, und als erster derartiger Versuch nur auf annähernde Genauigkeit Anspruch macht, beginnt mit den das Oximhydroxyl am stärksten anziehenden und schliesst mit den am schwächsten anziehenden Radicalen, so dass jedes von links nach rechts folgende Radical weniger intensiv wirkt, als das vorangehende:

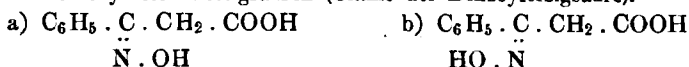
- | | | | |
|--|--|--|---------------------------|
| 1. $\text{COOH} \cdot \text{CH}_3$ | 2. $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$ | 3. COOH | 4. C_6H_5 |
| 5. $\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$ (<i>m od. p</i>) | 6. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}$ | 7. $\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$ (<i>ortho</i>) | |
| 8. $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$ ($\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$) | 9. $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ | 10. CH_3 . | |

Danach besteht also der schärfste Gegensatz zwischen dem das Hydroxyl am stärksten »abstossenden« Methyl und dem es am stärksten anziehenden carboxylirten Methyl ($\text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$). Einige einfache und zum Theil nicht unwichtige Radicale, wie Cl, OC_2H_5 , CN u. a. sind in obige Reihe nicht aufgenommen, weil ihre Wirksamkeit nur an einigen Oximen beobachtet und noch nicht genügend festgestellt ist. Vor allem ist aber vorläufig unberücksichtigt geblieben der Wasserstoff, indess aus einem anderen Grunde; denn die entsprechenden Wasserstoffverbindungen, die Aldoxime $\text{H} \cdot \text{CNOH} \cdot \text{Y}$, sind sehr gut studirt; allein ihre Configuration wechselt in scheinbar so unregelmässiger Weise, dass man dem Wasserstoff auch hier wie in vielen anderen Fällen eine Ausnahmestellung zuertheilen muss; in der Regel würde er an die Spitze der gesammten Reihe zu stehen kommen; bisweilen wäre er in der Mitte, in der Nähe des Phenyls einzureihen; er wird daher lieber hier ausgeschaltet und am Schlusse besonders betrachtet werden.

Der graduell verschiedene Einfluss der Radicale auf die Beständigkeit der beiden Configurationen lässt sich am besten, natürlich immerhin nur qualitativ, verfolgen, wenn man in einem Molekül von der Form $\text{X} \cdot \text{CNOH} \cdot \text{Y}$ das X constant lässt und das Y variirt. Hierfür eignet sich besonders der Specialfall $\text{X} = \text{C}_6\text{H}_5$, weil dieses Radical eine mittlere Stellung einnimmt und die Verbindungen der allgemeinen Structurformel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CNOH} \cdot \text{Y}$ besonders vollständig bekannt sind.

Oxime $C_6H_5 \cdot CNOH \cdot Y$

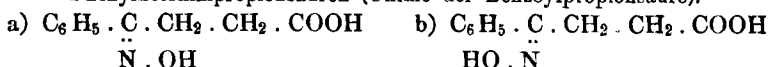
1. $Y = CH_2 \cdot COOH$ $C_6H_5 \cdot CNOH \cdot CH_2 \cdot COOH$,
Phenylketoximessigsäuren (Oxime der Benzoylessigsäure).



Phenylsynketoximessigsäure, einzig bekannt, im freien Zustande überhaupt nur als inneres Anhydrid (Phenylsynoxazol) beständig.

Phenylantiketoximessigsäure, unbekannt, aber in der Lösung des Oxims in concentrirter Schwefelsäure vorübergehend anzunehmen¹⁾.

2. $Y = CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ $C_6H_5 \cdot CNOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$,
Phenylketoximpropionsäuren (Oxime der Benzoylpropionsäure).



Phenylsynketoximpropionsäure, äusserst stabil, aber nicht als inneres Anhydrid zu erhalten.

Phenylantiketoximpropionsäure, äusserst labil, aus dem stabilen Oxim durch concentrirte Schwefelsäure entstehend und im freiem Zustande rasch in jenes zurückgehend²⁾.

3. $Y = COOH$ $C_6H_5 \cdot CNOH \cdot COOH$,
Phenylketoximcarbonsäuren (Oxime der Phenylglyoxyssäure).



Phenylsynketoximcarbonsäure, stabil, aber durch gewisse Agenzien, d. i. in Form gewisser Derivate, in die labile Form übergehend.

Phenylantiketoximcarbonsäure, labil, in freiem Zustande zum Theil langsam in das stabile Isomere freiwillig übergehend, völlig durch Säuren³⁾.

4. $Y = C_6H_4X$ (*p* od. *m*) $C_6H_5 \cdot CNOH \cdot C_6H_4X$,
p- bzw. *m*-substituirte Benzophenonoxime.



im Allgemeinen labil und durch Säuren in die stabilen Oxime übergehend.

im Allgemeinen stabil.

(Stabilität und Labilität werden hier wiederum von der Natur des Substituenten ganz ähnlich beeinflusst, wie nach der obigen Scala⁴⁾).

5. $Y = C_6H_5CO$ $C_6H_5 \cdot CNOH \cdot CO \cdot C_6H_5$,
Phenylbenzoylketoxime (Benzilmonoxime).



Phenylsynbenzoylketoxim, labil.

Phenylantibenzoylketoxim, stabil⁵⁾.

¹⁾ A. Hantzsch, vergl. diese Berichte XXIV, 496.

²⁾ W. Dollfus, diese Berichte XXV, 1933.

³⁾ A. Hantzsch, diese Berichte XXIV, 41.

⁴⁾ V. Meyer, diese Berichte XXIV, 4025—4058.

⁵⁾ A. W. Smith, diese Berichte XXII, 537.



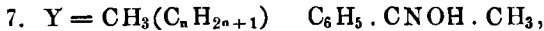
Ortho-substituirte (bezw. methylirte) Benzophenonoxime.

Vorläufig nur für $X = CH_3$, d. i. für die Oxime des *o*-Tolylphenylketons und Xylylphenylketons untersucht; dort ist:



sehr labil, da es sich bereits durch Essigsäure langsam umlagert.

sehr stabil¹⁾.



Phenylmethylketoxime (Oxime des Acetophenons).



Phenylsynmethylketoxim, unbekannt.

Phenylantimethylketoxim, einzig bekannt.

Die Beständigkeit der beiden Configurationen für die Oxime von der allgemeinen Structurformel $C_6H_5 \cdot CNOH \cdot Y$ verschiebt sich also nach der Natur des Radicales X, bezw. nach seiner Stellung im Sinne der obigen Scala: Gegenüber dem stärkst anziehenden Radical $COOH \cdot CH_2$ vermag sich das Phenyl gar nicht geltend zu machen; die Configuration mit Nachbarstellung von Phenyl und Hydroxyl fehlt; die Gruppe $COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2$ wirkt bereits etwas schwächer; die Configuration mit Nachbarschaft von Phenyl und Hydroxyl vermag wenigstens unter gewissen Bedingungen zu existiren, wenngleich sie äusserst labil ist; die Gruppe $COOH$ wirkt ebenfalls noch stärker als Phenyl, aber das Oxim mit Nachbarschaft von Phenyl und Hydroxyl ist doch bereits haltbar, wenschon immer noch labil. Nunmehr würde gegen $X = C_6H_5$ für Y der Wasserstoff folgen; denn die beiden Benzaloxime $C_6H_5 \cdot CNOH \cdot H$ sind annähernd von gleicher Beständigkeit, Wasserstoff und Benzolrest also von annähernd gleicher Wirksamkeit (die Labilität des Benzsynaloxims besteht nur gegenüber verdünnten Säuren). Jetzt aber kehren sich die Verhältnisse um: gegenüber den nun folgenden Gruppen gewinnt das Phenyl immer mehr die Oberhand; para- und meta-substituirte Benzophenonoxime sind, mit einziger Ausnahme des *p*-Methoxylderivates (Anisylphenylketoxims), stets etwas stabiler in der Configuration mit Nachbarstellung von Phenyl und Hydroxyl; dies steigert sich bei den ortho-substituirten Oximen, von denen allerdings nur Methyl-derivate bisher in dieser Richtung untersucht sind. In diesen Oximen, bezw. der Gruppe $C_6H_4 \cdot CH_3$ gegenüber wirkt das Benzoyl $C_6H_5 \cdot CO$ noch etwas stärker anziehend und hat deshalb in der obigen Reihenfolge seinen Platz vor dem orthosubstituirten Benzolrest erhalten — wobei indess nicht ge-

¹⁾ A. W. Smith, diese Berichte XXIV, 4057.

zwar noch, ist aber labil gegenüber $\begin{matrix} \text{COOH} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{HO} \cdot \ddot{\text{N}} \end{matrix}$ ¹⁾; setzt man nunmehr für $\text{Y} = \text{C}_6\text{H}_4\text{X}$, so scheint die Synstellung zwischen Phenyl und Hydroxyl kaum mehr bestehen zu können; wenigstens hat man²⁾ die Oxime der Piperonyl-, Apiole- und Anisketoncarbonsäure nur in der einzigen Configuration $\begin{matrix} \text{COOH} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{X} \\ \text{HO} \cdot \ddot{\text{N}} \end{matrix}$ erhalten können und für $\text{Y} = \text{C}_4\text{H}_3\text{S}$, bezw. CH_3 war es bereits bekannt, dass die einzig existirenden Formen ebenfalls nur in den Configurationen $\begin{matrix} \text{COOH} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_4\text{H}_3\text{S}(\text{CH}_3) \\ \text{HO} \cdot \ddot{\text{N}} \end{matrix}$ bestehen³⁾.

Setzt man für X die in der obigen Serie nicht aufgenommene Gruppe ($\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2$) bezw. ($\text{C}_4\text{H}_3\text{S} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2$), so erhält dieselbe nach den Untersuchungen von Salvatori⁴⁾ jedenfalls ihren Platz vor dem Phenyl, und wahrscheinlich sogar vor dem Carboxyl; wenigstens verwandeln sich die Oxime der Acetophenon- bezw. Acetothiënonoxalsäure $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{C}_4\text{H}_3\text{S}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CNOH}$. COOH viel leichter in Oxazolone, als wie in Nitrile, reagiren also viel mehr im Sinne der Configuration $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_4\text{H}_3\text{S}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{COOH} \\ \text{HO} \cdot \ddot{\text{N}} \end{matrix}$

als nach $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_4\text{H}_3\text{S}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{COOH} \\ \text{N} \cdot \text{OH} \end{matrix}$. Die kräftige Anziehung dieser Gruppe folgt auch aus ihrer Aehnlichkeit mit der stärksten anziehenden Gruppe $\text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$; denn beide enthalten in Bezug auf die Gruppe CNOH ein in β -Stellung befindliches Carbonyl; ($\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2$ vergleichbar $\text{HO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2$).

Dass Thiophen- (und Furfuran)rest hinter dem Benzolrest reagiren und stereochemisch schon einen Uebergang zu den Alkoholradicalen bilden, ist bekanntlich bereits dadurch nachgewiesen worden, dass die Configuration $\begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_3\text{S} \cdot \text{C} \cdot \text{Y} \\ \text{HO} \cdot \ddot{\text{N}} \end{matrix}$ nur noch ganz ausnahmsweise besteht⁵⁾. Dass die Alkoholradicale im Allgemeinen die geringste Neigung zum Oximhydroxyl besitzen, ist überall bestätigt worden; denn alle Oxime von der Structurformel $\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \cdot \text{CNOH} \cdot \text{Y}$ sind bisher nur in der Gegenstellung zwischen Alkyl und Hydroxyl erhalten worden; z. B. sind die Oxime des Acetophenons, der Lävulinensäure, Brenztraubensäure, Acetessigsäure etc. gleichartig configurirt:

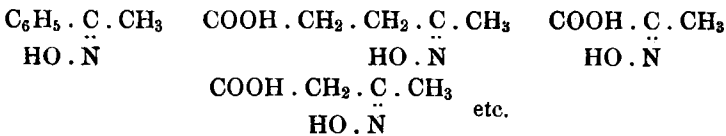
¹⁾ A. Hantzsch, diese Berichte XXIV, 41.

²⁾ Ciamician und Garelli, Gazz. chim. XXI, 2, 173.

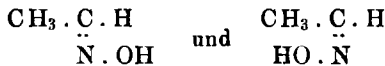
³⁾ Diese Berichte XXIV, 48.

⁴⁾ Gazz. chim. XXI, 2, 268.

⁵⁾ Diese Berichte XXIV, 47—49, 60.



Uebrigens soll um so weniger geläugnet werden, dass die Configurationen $\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{X}$ nicht doch noch aufgefunden werden könnten, als die bekanntlich von Franchimont¹⁾ zuerst nachgewiesenen, sodann von Dunstan und Dymond²⁾ untersuchten zwei »Modificationen« des Acetaldoxims vielleicht durch die Configurationen



wiedergegeben werden könnten.

Der Einfluss der Alkoholradicale äussert sich ganz ähnlich, nur natürlich schwächer bei grosser Entfernung derselben vom Oximhydroxyl; denn die alkylirten Benzophenonoxime sind ohne Ausnahme labil in der Configuration $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ³⁾ $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \text{OH}$

Dass endlich von allen Alkoholradicalen das Methyl im speciellen die eben besprochene Eigenschaft am ausgeprägtesten zeigt, ist durch die Arbeiten über fette und alkylirte aromatische Ketoxime ausführlich gezeigt worden, so dass hier nur der Vollständigkeit halber daran erinnert werde, dass die fetten Ketoxime von der Structurformel $\text{CH}_3 \cdot \text{CNOH} \cdot \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ vorwiegend im Sinne der Configuration $\text{CH}_3 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \text{OH}$ reagiren⁴⁾, dass von allen alkylirten Benzophen-

onoximen das Phenylsyntolylketoxim $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \text{OH}$ das labilste darstellt und speciell unbeständiger ist als das analoge Aethylderivat: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5$ ⁵⁾ $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \text{OH}$. u. s. w.

Während nach den bisherigen Beispielen die verschiedenartigsten, an die Gruppe CNOH gebundenen Radicale stets im Sinne der obigen Reihenfolge die Configuration der Oxime beeinflussen, lässt sich, wie bereits oben erwähnt, der Wasserstoff in diese Serie nicht einfügen. Der Einfluss des Wasserstoffs auf die Configuration ist,

¹⁾ Rec. trac. chim. X, 236.

²⁾ Chem. Zeitung 1892.

³⁾ Diese Berichte XXIV, 4052.

⁴⁾ Diese Berichte XXIV, 4018.

⁵⁾ Diese Berichte XXIV, 4052 und 4054.

wenigstens scheinbar, regellos und gegenüber den anderen, kohlenstoffhaltigen Radicalen in hohem Grade wechselnd; mit anderen Worten, die obigen Regeln gelten zwar für die Ketoxime, dagegen nicht oder nur mit bedeutenden Ausnahmen, für die Configuration der Aldoxime $H.CNOH.Y$ im weitesten Sinne des Wortes. Hier steht der Wasserstoff in vielen Fällen an der Spitze aller übrigen Radicale, und sogar speciell vor der Gruppe $CH_2.COOH$, also im schärfsten Gegensatz zum Methyl. Denn für $X = CH_2.COOH$ resultirt die Aldoximessigsäure $H.CNOH.CH_2.COOH$ (sogen. β -Oximidopropionsäure,

für welche neulich die Configurationsformel
$$\begin{array}{c} H.C.CH_2.COOH \\ HO.\ddot{N} \end{array}$$

nachgewiesen worden ist ¹⁾. Die Gruppierung
$$\begin{array}{c} H.C \\ HO.\ddot{N} \end{array}$$
 ist also un-

gemein begünstigt, wie denn nicht nur die fetten Aldoxime ²⁾, sondern auch Thiophenaldoxim ³⁾, Benzoylformoxim ⁴⁾ $C_6H_5.CO.CNOH.H$ u. a., bisher ausschliesslich als Synaldoxime bekannt sind. Allein gegen einige in der Mitte der obigen Scala enthalten Radicale verhält sich der Wasserstoff anders und zeigt eine geringe Anziehungskraft. Für $Y = COOH$ ergibt sich die Aldoximcarbonsäure (Oximidoeisigsäure), deren Structurformel $H.CNOH.COOH$ zufolge ihrer Leit-

fähigkeit ⁵⁾ aufzulösen ist in die Configurationsformel
$$\begin{array}{c} H.C.COOH \\ \ddot{N}.OH \end{array}$$

und für $Y = C_6H_5$ bzw. C_6H_4X , also für die aromatischen Aldoxime

ist bekanntlich die Anticonfiguration
$$\begin{array}{c} H.C.C_6H_5(C_6H_4X) \\ \ddot{N}.OH \end{array}$$
 stets be-

günstigt, bzw. einzig stabil 5 und 6).

Diese Sonderstellung des Wasserstoffs wird indess um so weniger Wunder nehmen, als dieselbe bekanntlich auch sonst vorhanden ist, und die Wasserstoffverbindungen meist ein weniger einfaches Verhalten zeigen, als die entsprechenden kohlenstoffhaltigen Verbindungen: Wahrscheinlich spielen bei den Aldoximen als Wasserstoffverbindungen aussen dem elektrischen Gegensatz der Radicale die wohl mit der Kleinheit und Beweglichkeit des Wasserstoffatoms zusammenhängenden intramolekularen Stabilitätsverhältnisse eine grosse Rolle, denen zufolge z. B. die Configuration mit möglichst centraler Lage des Schwerpunktes der Molekel sehr bevorzugt sein könnte u. s. w.

¹⁾ A. Hantzsch, Diese Berichte XXV, 1904.

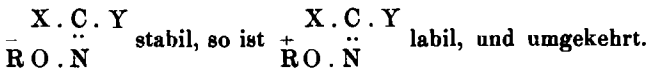
²⁾ W. Dollfus, Diese Berichte XXV, 1906.

³⁾ A. Hantzsch, Diese Berichte XXIV, 47.

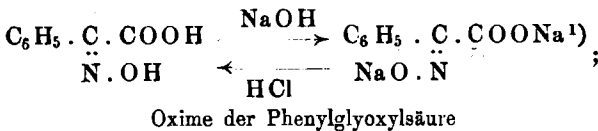
⁴⁾ H. G. Söderbaum, Diese Berichte XXIV, 1318.

⁵⁾ Hantzsch u. Miolati, Zeitschrift physik. Chemie Juliheft.

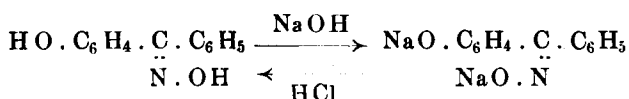
Wie die an die Gruppe CNOH gebundenen Radicale die Configuration im Sinne der bisherigen Entwicklungen beeinflussen, so müssen die Beständigkeitsverhältnisse der Oxime, bezw. ihrer Derivate natürlich auch durch Veränderungen der Gruppe NOH, d. i. durch Ersatz des Hydroxylwasserstoffs durch andere Radicale verändert werden. Das bedeutet mit anderen Worten die im Grossen und Ganzen immer beobachtete Thatsache, dass die für die Oxime im freien Zustande stabile Configuration ihre Stabilität in Form ihrer Derivate mehr oder minder verändert. Hier ist es sogar im Allgemeinen gestattet, den Gegensatz zwischen positiv und negativ heranzuziehen: Oxime, welche in saurer Lösung bezw. in Form negativer Derivate (Säure-Salze, Acetate) stabil sind, werden mehr oder weniger labil in alkalischer Lösung, bez. in Form von Metallsalzen: Also wenn z. B.



Diese Verhältnisse erklären auch den von den Gegnern der Stereochemie des Stickstoffs wiederholt gemachten Einwurf, warum die »labilen« Oxime überhaupt gebildet werden können. Diese »Labilität« gilt eben häufig nur für die freien Oxime, nicht aber für diejenigen ihrer Derivate, als welche sie erzeugt werden. Lässt man z. B. die Einwirkung von Hydroxylamin auf Ketone in stark alkalischer Lösung vor sich gehen, so entstehen die »labilen« Oxime gewisser substituierter Benzophenone, bezw. des Benzils in Gestalt ihrer stabilen Natronsalze, und zwar um so reichlicher, je stärker alkalisch die Reactionsflüssigkeit ist; so lagern sich die im freien Zustande stabilen Oxime der Phenylglyoxyssäure bezw. des Oxybenzophenons durch Kochen mit Alkali in die im freien Zustande labilen, aber als Natriumverbindungen stabilen Stereoisomeren um; so tritt natürlich die umgekehrte Tendenz durch Säuren zu Tage: dieselben wirken, und zwar jedesfalls proportional ihren Affinitätsconstanten, je nach der Natur des Oxims mehr oder minder umlagernd auf die alkalistabile Configuration. So hat man z. B. für die oben genannten Oxime die Beziehungen:



¹⁾ Die Umwandlung der Phenylsyn- in Phenylanti-Ketoximcarbonsäure durch kochendes Alkali ist von Russanow beobachtet worden.

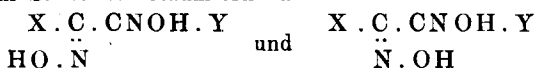


Oxime des *p*-Oxybenzophenons

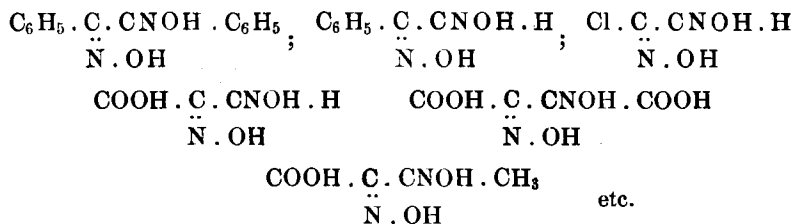
wobei die Leichtigkeit des gegenseitigen Ueberganges gerade dieser Oxime jedenfalls durch ihres Sauerstoffreichthum begünstigt wird.¹⁾

So lassen sich die alkali-stabilen Configurationen bei den freien Oximen am leichtesten unverändert erhalten, wenn man die alkalische Lösung nicht durch Mineralsäuren, sondern durch Kohlensäure fällt.

Derartige Beziehungen treten besonders deutlich auch bei den Glyoximen X.CNOH.CNOH.Y hervor. Dieselben bestehen bisher häufig nur in zwei Configurationen, indem dann die Configuration der Gruppe X.CNOH veränderlich, die der Gruppe CNOH.Y unveränderlich ist; sie lassen sich daher gewissermaassen als stereoisomere Monoxime von der Form (X).CNOH.(CNOH.Y) betrachten im Sinne der Raumformeln



und hier ist bisher ausnahmslos die erstere Configuration die im freien Zustande, bezw. gegen Säuren stabile, und die letztere die im freien Zustande labile bezw. gegen Alkali stabile. Lässt man daher Hydroxylamin in alkalischer Lösung einwirken auf Benzilmonoxim C₆H₅.CO.CNOH.C₆H₅²⁾, auf Phenylglyoxal, C₆H₅.CO.CO.H³⁾ auf Chloral CCl₃.CHO⁴⁾, auf Dibrombrenztraubensäure CHBr₂.CO.COOH⁵⁾, auf Diketobernsteinsäure COOH.CO.CO.COOH⁶⁾ auf Oximidoacetessigäther CH₃.CO.CNOH.COOR⁷⁾, so erhält man beim vorsichtigen Ansäuern (allfällig durch Ausfällen mit Kohlensäure) überall zuerst die analog configurierten Glyoxime



¹⁾ Ueber den Einfluss der Radicale auf die Leichtigkeit der Configurationsänderung, s. diese Berichte XXIV, 4056.

²⁾ v. Meyer, diese Berichte XXII, 547.

³⁾ Russanow, diese Berichte XXIV, 3497.

⁴⁾ A. Hantzsch, diese Berichte XXV, 701.

⁵⁾ Söderbaum, diese Berichte XXV, 904.

⁶⁾ Söderbaum, diese Berichte XXIV, 1215.

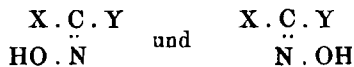
⁷⁾ Nussberger, vorhergehende Abhandlung.

welche im freiem Zustande mehr oder minder leicht, am raschesten durch Salzsäuregas in die entgegengesetzt configurirten Stereoisomeren mit der Anordnung $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \\ \text{HO} \cdot \ddot{\text{N}} \end{array}$ bzw. $\begin{array}{c} \text{Cl} \cdot \text{C} \\ \text{HO} \cdot \ddot{\text{N}} \end{array}$ und $\begin{array}{c} \text{COOH} \cdot \text{C} \\ \text{HO} \cdot \ddot{\text{N}} \end{array}$ übergehen.

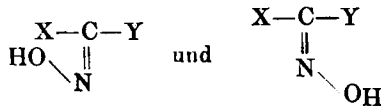
II. Einfluss der Configuration (und dadurch indirect der Constitution) auf die intramolecularen Reactionen asymmetrischer Oxime.

Sehr bemerkenswerth und bisher noch nicht genügend hervorgehoben ist der Umstand, dass nicht nur die Configuration selbst, sondern auch das chemische Verhalten stereoisomerer Oxime von analoger Configuration durch die Natur der Radicale regelmässig in demselben Sinne beeinflusst wird. Zur Erklärung dieses Umstandes kann man von folgender Betrachtung ausgehen:

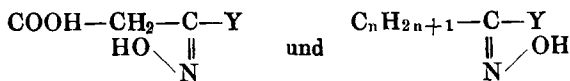
Die obige Reihenfolge der Radicale in Bezug auf ihre grössere oder geringere Anziehung des Hydroxyls tritt nicht nur in der verschiedenen Stabilität der beiden Configurationen



zu Tage, wonach das Hydroxyl einmal dem Y, das andere Mal dem X näher erscheint, aber in derselben absoluten Entfernung zu beiden zu stehen scheint; sondern wechselt auch die absolute Entfernung des Hydroxyls von den beiden Radicalen je nach der Stärke ihrer Anziehung. Bedeute z. B. X eine stark und Y eine schwach anziehende Gruppe, so könnten die beiden Stereoisomeren durch folgende Configurationen versinnbildlicht werden:



Berücksichtigt man nun die obige Wirksamkeits-Skala, so sind danach beispielsweise Oxime von der Formel $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CNOH} \cdot \text{Y}$ und $\text{C}_n \text{H}_{2n+1} \cdot \text{CNOH} \cdot \text{Y}$ im Allgemeinen durch die Configurationen

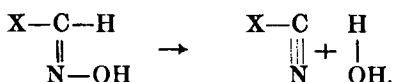


darzustellen, während bei Oximen von der Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CNOH} \cdot \text{Y}$ im allgemeinen mittlere Lagen des Oximhydroxyls vorhanden sein werden, die natürlich ebenso wie die obigen wiederum von der Natur des Radicales Y beeinflusst werden.

Das chemische Verhalten derartiger Oxime führt in der That zu einer solchen Auffassung, und zwar wieder zu Folge des Principes der intramolecularen Reactionen und speciell der intramolecularen Zersetzung. Wie gemäss demselben im Allgemeinen durch die gegenseitige Reaction zweier Gruppen (Nitrilbildung von Aldoximen, Anhydridbildung von Ketoximsäuren bezw. Glyoximen, Umlagerung stereoisomerer Ketoxime in structurisomere Säureanilide etc.) auf die räumliche Nähe dieser Gruppe zu schliessen ist, so kann man aus der grösseren oder geringeren Leichtigkeit, mit welcher sich derartige Reactionen innerhalb des Moleküles vollziehen, auf die grössere oder geringere Nähe der beteiligten Gruppen schliessen.

Diese wird nun wieder von den im Molekül vorhandenen, bei dieser Zersetzung selbst unbetheiligten Gruppen in dem oben ange-deuteten Sinne beeinflusst. Dies werde zuerst gezeigt bei dem

1) Zerfall der Synaldoxime in Nitril und Wasser:



Diese Reaction erfolgt mit sehr verschiedener Leichtigkeit, bald schon bei den freien Oximen, bald nur bei ihren Acetaten, und bei diesen wiederum bald freiwillig, bald erst durch Sodalösung u. s. w.

Diese Vorgänge sind nun abhängig von der Natur des Radicales X; je weniger dasselbe das Oximhydroxyl anzieht, je mehr es also am Ende der obigen Skala steht, um so mehr wird der Wasserstoff das Hydroxyl in seine Nähe bringen, um so leichter werden diese beiden Gruppen als Wasser austreten.

Man vergleiche also die Synaldoxime $\begin{array}{c} \text{X} \cdot \text{C} \cdot \text{H} \\ \parallel \\ \text{N} \cdot \text{OH} \end{array}$ auf ihre Nitrilbildung, indem man, obiger Skala von rechts nach links folgend, setzt X: CH₃, C₆H₅CH:CH (in obiger Reihe nicht aufgenommen), C₄H₃S, C₆H₅, COOH.CH₂.

X = CH₃; CH₃. $\begin{array}{c} \text{C} \cdot \text{H} \\ \parallel \\ \text{N} \cdot \text{OH} \end{array}$ Acetaldoxim; Acetat nicht isolirbar, weil spontan in Acetonitril übergehend. Essiganhydrid spaltet also das Oxim bereits bei gewöhnlicher Temperatur.

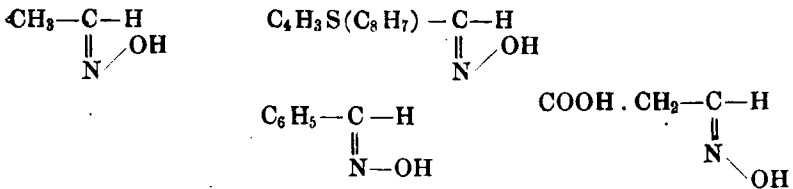
X = C₆H₇; C₆H₅. CH:CH. $\begin{array}{c} \text{C} \cdot \text{H} \\ \parallel \\ \text{N} \cdot \text{OH} \end{array}$ Zimmtsyaldoxim. Acetat isolirbar, jedoch langsam bei gewöhnlicher Temperatur Nitril bildend. Die Existenz des Acetats wird wohl durch die Doppelbindung des Zimmsradicales ermöglicht, welche es dem Benzolrest bereits etwas ähnlicher macht.

X = C₄H₃S; C₄H₃S. $\begin{array}{c} \text{C} \cdot \text{H} \\ \parallel \\ \text{N} \cdot \text{OH} \end{array}$ Thiophensyaldoxim. Acetat isolirbar, aber nicht sehr haltbar. Das freie Oxim liefert bereits beim Kochen mit Sodalösung Thiophennitril.

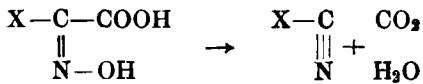
$X = C_6H_5; C_6H_5 \cdot C \cdot H$
 $N \cdot OH.$ Benzsynaldoxim. Acetat, wenn isolirt,
 auch ziemlich haltbar; z. B. aus indifferenten Lösungsmitteln umzukristallisieren; wird aber schon mit kalter Sodalösung in Benzonitril übergeführt.

$X = COOH \cdot CH_2; COOH \cdot CH_2 \cdot C \cdot H$
 $N \cdot OH.$ Synaldoximessigsäure. Acetat beständig, und weder durch Soda noch durch Natron in Cyanessigsäure zu spalten, sondern einfach zur Aldoximsäure sich verseifend.

Aus dieser graduell sich steigernden Beständigkeit der Configuration $\begin{array}{c} C \cdot H \\ \cdot \\ N \cdot OH \end{array}$ hat man also auf eine durch die zunehmende Anziehung der Radicale X auf den Wasserrest hervorgerufene graduell zunehmende räumliche Entfernung des Hydroxyls vom Aldehydwasserstoff zu schliessen, im Sinne der Configurationsformeln:



2) Der Zerfall der α -Ketoxymsyncarbonsäuren in Nitrile, Kohlensäure und Wasser.



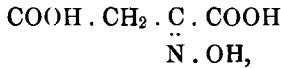
welcher ebenfalls besonders in Form der Acetate erfolgt, also durch Essiganhydrid eingeleitet wird, ändert sich ebenso regelmässig je nach Natur des Radicales X, bzw. seiner Stellung in obiger Skala. Man setze der Reihe nach für $X=CH_3, C_4H_9S, C_6H_5, CH_2, COOH$ und H .

• Für $X = CH_3$ resultirt das Oxim der Benztraubensäure, die Methylsynketoximcarbonsäure. Das Acetat ist durch Essiganhydrid nicht zu erhalten; es zerfällt spontan in Essigsäure, Kohlensäure und Acetonitril.

Für $X = C_4H_9S$ erhält man das Oxim der Thiënylgyoxylsäure, deren Acetat auf dieselbe Weise isolirt werden kann, aber höchst unbeständig ist.

Für $X = C_6H_5$ ergibt sich das Oxim der Phenylglyoxylsäure (Phenylsynketoximcarbonsäure). Dasselbe zerfällt beim Behandeln mit Essiganhydrid nur partiell in Benzonitril; das einmal gebildete Acetat lässt sich vorsichtig umkristallisiren und zerfällt erst in Soda in analoger Weise.

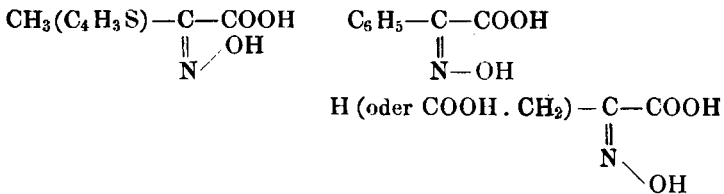
Für $X = \text{COOH} \cdot \text{CH}_2$ resultirt die Ketoximessigsyncarbon-
säure (Ebert's α -Oximidobernsteinsäure),



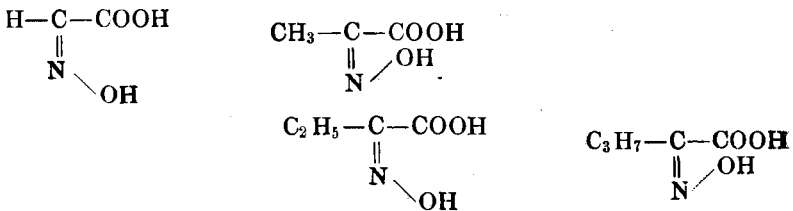
welche durch Essiganhydrid nicht mehr in analoger Weise zersetzt,
d. i. nicht in Cyanessigsäure verwandelt wird.

Für $X = \text{H}$ resultirt Oximidoessigsäure = Aldoximcarbonsäure,
welche durch Essiganhydrid ein so beständiges Acetat bildet, dass
dasselbe nicht einmal mehr durch Soda in analoger Weise — d. i.
in Cyanwasserstoff, Kohlensäure und Wasser — zerfällt.

Wieder wird also durch die das Oximhydroxyl am wenigsten
anziehenden zu ihm in Gegenstellung befindlichen Radicale die intra-
moleculare Zersetzung befördert, durch die stärker anziehenden in
gleicher Stellung diese Zersetzung verringert; im Sinne der Configu-
rationsformeln:

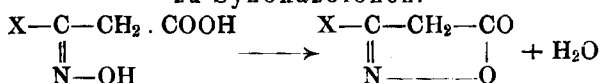


Der genaueste Einblick in derartige intramoleculare Entfernungs-
verhältnisse ist durch den Vergleich der von der Atomanordnung am
meisten beeinflussten Eigenschaft, der Leitfähigkeit, bezw. der Affinitäts-
constanten erhalten worden; vorläufig allerdings nur betr. der Wirkung
der verschiedenen Alkoholradicale im Molekül der α -Ketoxim-
säuren von der Structurformel $\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \cdot \text{CNOH} \cdot \text{COOH}$. Die Affi-
nitätsconstanten nehmen in dieser homologen Reihe nicht regelmässig,
sondern sprungweise ab¹⁾ was wieder auf eine sprungweise wechselnde
Wirkung des Alkyls zurückzuführen ist und verdeutlicht werden kann
durch die Formeln:



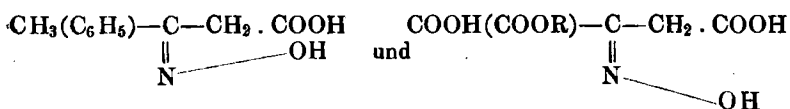
¹⁾ Diese Berichte XXIV, 498 und 504.

3) Die Anhydrisirung der β -Ketoximsyncarbonsäuren
zu Synoxazolonen:



Auch diese intramoleculare Ausscheidung von Wasser vollzieht sich um so leichter, je weniger kräftig das Radical X auf das Oximhydroxyl wirkt, je unumschränkter also das Radical $\text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ wirken kann. Da diese letztere Gruppe in der Wirksamkeitsskala an der Spitze steht, so vermag nicht nur durch $\text{X} = \text{CH}_3$, sondern selbst durch $\text{X} = \text{C}_6\text{H}_5$, d. i. nicht nur für Methyl-, sondern selbst für Phenylsynketoximessigsäure die spontane Anhydrisirung nicht verhindert zu werden; es entstehen augenblicklich Methyl- bezw. Phenylsynoxazon, wobei sich indess doch der etwas kräftigere Einfluss des Phenyls durch die etwas geringere Beständigkeit dieses letzteren Ringderivates äussert; denn Phenylsynoxazon wird z. B. durch Säuren¹⁾ und auch durch Kochen mit Baryt langsam in Kohlensäure und Acetophenonoxim gespalten, während das Methylsynoxazon unter gleichen Bedingungen noch nicht angegriffen, d. i. aufgespalten wird.

Setzt man indess für $\text{X} = \text{COOH}$, also das nächst der Gruppe $\text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ stärkst wirkende Radical, so anhydrisirt sich die so resultirende Ketoximsynessigcarbonsäure (sogen. β -Oximidobernsteinsäure, nicht zu Oxazolocarbonsäure, und ebenso wenig ihre Aethersäure; das Carboxyl verhindert also in Gegenstellung zum Oximhydroxyl, dass das letztere in die zur Anhydrisirung erforderliche Nähe der Gruppe CH_2COOH gelange; man darf dies also wieder durch die Raumbilder darstellen:



Setzt man für X das in obiger Reihe nicht enthaltene Acetyl, so erhält man die jüngst von Thal²⁾ beschriebene β -Oximidolävulin-säure = Acetylketoximessigsäure $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CNOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, welche wahrscheinlich ebenfalls die Configuration $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ besitzen dürfte, sich aber auch nicht anhydrisirt.

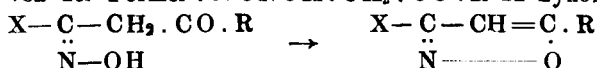
Das sauerstoffreiche Acetyl ist eben dem Carboxyl vergleichbar, ($\text{CO} \cdot \text{CH}_3$ ähnlich $\text{CO} \cdot \text{OH}$) und wird daher seine Stelle jedenfalls in der obigen Reihe nahe hinter dem Carboxyl und ziemlich weit vor den Alkoholradicalen erhalten. Dem entsprechend verhindert es noch, wie das Carboxyl, die Anhydrisirung; verwandelt man es aber in $\text{CH}_3 \cdot \text{CNOH}$, so ist,

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 1892, Juliheft.

²⁾ Diese Berichte XXV, 1719.

wie derselbe Autor angiebt, die Anhydrisirung wieder möglich; denn die Säure $\text{CH}_3 \cdot \text{CNOH} \cdot \text{CNOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ besteht in dieser Form.

4) Dem Verhalten der β -Ketoximsäuren ganz ähnlich ist die besonders von Claisen¹⁾ studirte Anhydrisirung der β -Oximido-ketone von der Formel $\text{X} \cdot \text{CNOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$ zu Synoxazolen



Die sich für $\text{X}=\text{CH}_3$ bezw. C_6H_5 ergebenden Monoxime des Acetylacetons $\text{CH}_3 \cdot \text{CNOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ bezw. Dibenzoylmethans $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CNOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ sind ebensowenig im freien Zustande zu erhalten, als wie Oxime der Acet- bezw. Benzoylessigsäure; man erhält spontan Dimethyl (bezw. Diphenyl)-Synoxazol.

Setzt man aber für $\text{X}=\text{COOH}$, so sind die zu dieser Gruppe gehörigen Oxime der Acetophenon- bezw. Acetothiënonoxalsäure $\text{COOH} \cdot \text{CNOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ bezw. $\text{COOH} \cdot \text{CNOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_4\text{H}_9\text{S}$ im freien Zustande bekannt, und obgleich ihre Configuration noch nicht bestimmt worden ist, so bedeutet doch ihre Existenz, dass das Anhydrisirungsbestreben zu Oxazolcarbonsäure durch den starken Einfluss des Carboxyls zwar nicht aufgehoben, aber doch verringert worden ist²⁾.

Setzt man endlich für $\text{X}=\text{H}$, so erhält man Ketoaldoxime, z. B. das Oxim des Acetessig- und Benzoylessigaldehyds $\text{H} \cdot \text{CNOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ und $\text{H} \cdot \text{CNOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Hier bestehen, entsprechend der grossen Begünstigung der Configuration $\text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{HO} \cdot \text{N}$

diese Aldoxime nicht nur in freiem Zustande, sondern sogar, wie die ihnen vergleichbare Aldoximessigsäure $\text{H} \cdot \text{CNOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$, in der den Alkylderivaten entgegengesetzten Configuration

$\text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 (\text{C}_6\text{H}_5)$; $\text{HO} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$ denn sie reagiren direct nur im

Sinne dieser Raumformel, indem sie leicht in Cyanide übergehen: $\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 (\text{C}_6\text{H}_5)$,

$\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$ und nur indirect im Sinne der Configuration

$\text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$, $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \text{OH}$ indem sie nur unter Vermittelung des umlagernd

wirkenden Acetylchlorids sich zu den Synoxazolen $\text{H} \cdot \text{C}-\text{CH}=\overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{R}$
 $\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}-\text{-----}\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}$

anhydrisiren³⁾.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 3901.

²⁾ Vergl. daselbst 3908 und besonders Gazz. Chim. XXI, 2, 268.

³⁾ Claisen, diese Berichte XXV, 130 und Hantzsch, daselbst 505.

5) Ueber die Anhydrisirung von γ -Ketoximsäuren ist z. Th. schon von W. Dollfuss berichtet worden; um die Abhängigkeit dieser Reaction von Constitution und Configuration weiter auszuführen, so werde zunächst daran erinnert, dass die echten gesättigten γ -Ketoximsäuren von der Formel $X \cdot C \cdot NOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, d. i. die Oxime der Aceto- und Benzoylpropionsäure sich bisher nicht haben anhydrisiren lassen, obgleich sie im Sinne der Configuration $CH_3(C_6H_5) \cdot C \cdot NOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ die Synstellung von Carboxyl

und Oximhydroxyl besitzen; der Grund hierfür liegt erstens darin, dass diese beiden Gruppen bereits an sich relativ weit von einander entfernt sind, zweitens aber noch mehr wohl darin, dass diese durch drei Kohlenstoffatome getrennten Gruppen in Folge der freien Drehbarkeit dieses Systems jedenfalls in Wirklichkeit noch viel entfernter von einander liegen; was durch die obige Formel nicht direct, am räumlichen Tetraëdermodell indess sofort zu erkennen ist. Dieser Vorstellung entsprechend steigt die Anhydrisirungstendenz der γ -Ketoximsäuren, wenn durch Doppelbindungen zwischen zwei Kohlenstoffatomen die Gruppen $COOH$ und NOH in plansymmetrische, maleinoide Stellung gerathen und dadurch am »Ausweichen« ver-

hindert werden; γ -Ketoximsäuren von der Form $\begin{matrix} H & & H \\ & \diagdown & / \\ & C=C & \\ & / & \diagdown \\ X-CNOH & & COOH \end{matrix}$

werden also der Anhydriddbildung fähig sein. Und in der That finden wir dieselbe bei den der Benzolreihe zugehörigen γ -Ketoximsäuren

von der allgemeinen Form $\begin{matrix} & & CNOH-X \\ & \diagdown & / \\ & & \\ & / & \diagdown \\ & & COOH \end{matrix}$. Allein hier kommt

nunmehr wieder als zweiter Factor die Natur des Radicales X in Betracht. Die für $X=CH_3$ und C_6H_5 resultirenden Oxime der Acetophenon- und Benzophenonorthocarbonsäure $C_6H_4 \begin{matrix} & & CNOH \cdot CH_3(C_6H_5) \\ & \diagdown & / \\ & & \\ & / & \diagdown \\ & & COOH \end{matrix}$ (1) (2)

bestehen wie die β -Oximidosäuren überhaupt nur als innere Anhydride; setzt man indess für $X=H$, so besteht die so resultirende Benzaloximorthocarbonsäure (das Oxim der Phtalaldehydsäure)¹⁾ in freiem

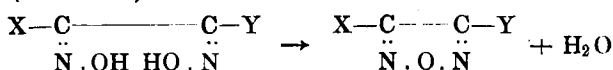
Zustande: $C_6H_4 \begin{matrix} & & CNOH-H \\ & \diagdown & / \\ & & \\ & / & \diagdown \\ & & COOH \end{matrix}$, weil der Wasserstoff, wieder im Ge-

gensatz zum Methyl, das Oximhydroxyl in grössere Nähe zu sich selbst, also in grössere Entfernung zum Carboxyl bringt und deshalb die Anhydriddbildung verhindert. Aehnliches könnte auch für die

¹⁾ Racine, Ann. Chem. Pharm. 239, 85.

complicirteren Oxime von Benzil- und Desoxybenzoïn-carbonsäuren ¹⁾ ausgeführt werden.

6) Die Anhydrisirung von Synglyoximen zu Synazoxazolen (Furazanen)



ist ebenfalls von der Natur der Radicale X und Y abhängig, und tritt bekanntlich nur unter bestimmten Verhältnissen ein. Da dieselben indess noch nicht eingehender bekannt sind und gerade nach dem bisher Bekannten besonders complicirt liegen (weil hier nicht nur ein, sondern zwei Radicale die Configuration der Oximidogruppen und damit auch die intramoleculare Reaction beeinflussen), soll hierauf an dieser Stelle noch nicht eingegangen werden ²⁾.

7) Die graduell verschiedene Wirkungsweise der Radicale auf die absolute räumliche Entfernung der Atome im Molekül von Oximen und damit auf ihre Ueberführung in stickstoffhaltige Ringe äussert sich natürlich auch im umgekehrten Sinne bei den Aufspaltungen dieser Ringe; sie beeinflusst deren Beständigkeit in hohem Grade. So ist, wie bereits oben bemerkt, der Ring der Synoxazolone

$\begin{array}{c} \text{X} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ \text{N} \text{---} \text{O} \end{array}$ bisher überhaupt kaum zu öffnen, wenn X=CH₃; schwer aufzuspalten, wenn X=C₆H₅; und spontan aufzuspalten (d. i. bisher überhaupt nicht zu erhalten), wenn X=COOH und X=H.

Der Ring der Synoxazole $\begin{array}{c} \text{X} \cdot \text{C} \cdot \text{CH} : \text{CH} \\ \text{N} \text{---} \text{O} \end{array}$ ist an sich zwar

beständiger, aber doch auch von veränderlicher Stabilität; so ist er für X=CH₃ oder C₆H₅ sehr stabil, für X=COOH weniger stabil und für X=H sehr labil, ähnlich, aber wieder complicirter, liegen die Verhältnisse für den Ring der Azoxazole (Furazane).

Die hier hervorgehobenen Erscheinungen lassen sich, ausschliesslich auf die Alkoholradicale bezogen, auch so ausdrücken, dass die Alkyle als Beförderer der Ringschliessung, oder als Schützer der Ringe erscheinen. Diese Wirkungsweise ist übrigens durchaus nicht auf das Gebiet der Oxime beschränkt. Sie gilt bekanntlich in ähnlicher Weise auch für stickstofffreie und nicht in Stereoisomeren vorkommende Verbindungen, wie dies vor Allem durch die bereits eingangs erwähnten Untersuchungen von V. Meyer, Auwers, C. Bisc'off u. a. ³⁾ für die Alkylderivate von Dicarbonsäuren und γ -Ketonsäuren nachgewiesen

¹⁾ Graebe, diese Berichte XXIII, 1344.

²⁾ Vergl. diese Berichte XXV, 705 und die vorangehende Arbeit von Nussberger.

³⁾ Diese Berichte XXIV, 101, 620, 1599, 2414 u. a. O.

worden ist. Bei diesen wird die Tendenz zum Zerfall in Wasser und Anhydrid, bezw. Lacton, bei den Oximen diejenige zum Zerfall in Wasser und Nitril, bezw. Oxazol durch Alkyle befördert. Die Alkoholradicale begünstigen also indirect die intramolecularen Zersetzungen, indem sie diejenigen Configurationen herzustellen streben, bezw. diejenigen Gruppen einander nähern, durch deren gegenseitige Reaction aus einem Moleküle deren zwei gebildet werden.

Zürich, im Juni 1882.

312. J. Altschul: Nachtrag zu der Abhandlung über *p*-Oxalkylderivate des Phenylhydrazins etc.

(Eingegangen am 27. Juni.)

Zu obiger Arbeit¹⁾ theilt mir Hr. Dr. Groll mit, dass er die von mir als Vorproducte beschriebenen Salze *p*-äthoxydiazobenzolsulfonsaures- und *p*-äthoxyphenylhydrazinsulfonsaures Natrium bereits früher erhalten und in seiner Dissertation (Basel 1888) beschrieben hat. Hr. Dr. Groll hat auch versucht, durch Einwirkung wässriger Salzsäure auf letzteres Salz zum Aethoxyphenylhydrazin zu gelangen, hat jedoch gleich mir hierbei negative Resultate erhalten und seine Versuche damals abgebrochen.

Betreffs der obigen Salze findet sich in der betreffenden Dissertation die unrichtige Angabe, dass sich dieselben nicht unzersetzt wasserfrei erhalten liessen. Dr. Groll schliesst aus seinen Analysen, dass beide Salze, die er nur im Exsiccator trocknete, ein Molekül Krystallwasser enthalten. Doch stimmt thatsächlich seine Natriumbestimmung des *p*-äthoxydiazobenzolsulfonsauren Natriums sehr viel besser auf ein wasserfreies Salz.

Es berechnet sich nämlich

für das wasserfreie Salz	9.1 pCt. Natrium
» » Salz mit 1 Molekül Wasser	8.5 » »
während Hr. Dr. Groll findet	8.9 » »

Ueberdies habe ich gezeigt, dass beide Salze sich unzersetzt trocknen lassen und habe die betreffenden Analysen mitgetheilt.

Ich benutze die Gelegenheit, eine in meiner Abhandlung durch ein Versehen fortgelassene Literaturangabe hier nachzutragen. Auf Seite 1852 fehlt die auf die Analyse von Salipyrin bezügliche Fussnote: »Pharm. Centralhalle 1892, S. 61.«

¹⁾ Diese Berichte XXV, 1842.