

Substanz in 25 ccm 0.81-n. Natronlauge vorlag. Während natürliche Stärke sich unter diesen Bedingungen ohne weiteres auflöst, trat im Falle des regenerierten Kohlenhydrats bei Raum-Temperatur keine Auflösung ein.

Wir haben das Kohlenhydrat unter diesen Bedingungen erst durch Erwärmen auf etwa 60° allmählich im Verlauf von 6 Tagen in Lösung bringen können. Die nahezu klare, farblose Lösung zeigte im 1-dm-Rohr $\alpha_D^{19} = +0.41^\circ$; $[\alpha]_D^{19} = +150.95^\circ$. Zum Vergleich wurde natürliche Stärke zu gleicher Konzentration in 0.81-n. Natronlauge aufgenommen, wobei sie sich sofort klar löste, und diese Lösung ebenfalls 6 Tage bei 60° erwärmt. Im 1-dm-Rohr war $\alpha_D^{19} = +0.41^\circ$; $[\alpha]_D^{19} = +150.95^\circ$.

Diese Übereinstimmung mag gewiß für die chemische Identität zwischen natürlicher Stärke und Regenerat sprechen. Da aber natürliche Stärke in 0.81-n. Natronlauge vor dem Erwärmen einen Drehwert von $[\alpha]_D^{19} = +165.10^\circ$ zeigt, so folgt, daß während des Erwärmens die natürliche Stärke sich in noch unbekannter Weise verändert haben muß, wodurch der Vergleich mit dem regenerierten Kohlenhydrat naturgemäß erschwert wird. Immerhin scheint die Übereinstimmung des Drehwertes in beiden Fällen nach dem Erwärmen doch für die chemische Identität der gemessenen Präparate zu sprechen. Hinzu kommt, wie früher schon mitgeteilt wurde, daß das Regenerat, ebenso wie natürliche Stärke, Fehlingsche Lösung nicht reduziert. Das Regenerat wird durch Jod, ebenso wie natürliche Stärke blau gefärbt.

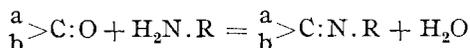
Wir fügen schließlich eine Tabelle für den Drehwert natürlicher Stärke in Natronlauge bei verschiedenem Alkaligehalt und verschiedener Kohlenhydrat-Konzentration bei.

Natronlauge	Stärke in g/25 ccm Lsg.	$[\alpha]_D^{19}$
0.81-n.	0.0516	+169.57 ⁰
0.81-n.	0.0795	+163.52 ⁰
0.81-n.	0.1005	+162.9 ⁰
0.81-n.	0.1298	+161.8 ⁰
0.81-n.	0.1594	+150.56 ⁰
0.6-n.	0.1037	+171.16 ⁰
0.8-n.	0.1048	+163.4 ⁰
1.0-n.	0.1036	+159.27 ⁰
1.2-n.	0.1036	+154.44 ⁰
1.4-n.	0.1043	+147.41 ⁰

254. Theodora P. Raikowa: Untersuchungen über die Stereoisomerie der Oxime.

(Eingegangen am 9. April 1929.)

Das Studium der Oxime und anderer ähnlicher Verbindungen, die sich durch Kondensation organischer Carbonylverbindungen mit primären Ammoniak-Derivaten nach dem Schema:



bilden, führte V. Meyer und H. Goldschmidt (1883) zur Auffindung eigentümlicher Isomerie-Verhältnisse, die sich durch die Struktur-Chemie nicht erklären ließen. Die eingehenden Untersuchungen, hauptsächlich

der Oxime, haben gezeigt, daß derartige Isomeren gleiche Struktur haben und ihre Isomerie nur auf verschiedene räumliche Anordnung innerhalb ihrer Moleküle zurückzuführen ist. Damit wurde der Weg zu Spekulationen über die räumlichen Verhältnisse des Stickstoffatoms und der Stickstoffverbindungen eröffnet, die zu der bekannten Hantzsch-Wernerschen Theorie der Verbindungen des dreiwertigen Stickstoffs führten. Nach dieser Theorie — die ein Analogon der van't Hoff'schen Theorie über die Stereochemie der ungesättigten Kohlenstoffverbindungen ist — sollte jede Stickstoffverbindung, die der nebenstehenden allgemeinen Formel

$$\begin{array}{c} A - C - B \\ \parallel \\ N - \end{array}$$

entspricht, in je zwei stereoisomeren Formen existieren. Die eingehenden experimentellen Untersuchungen zeigten aber, daß eine große Zahl von Oximen dieser Forderung der Theorie kein Genüge leistet und nur in je einer Form existiert.

Interessant war es hierbei, daß in bezug auf das Fehlen oder Auftreten der Isomerie gewisse Gesetzmäßigkeiten bestehen, die sogar in vielen Fällen gestatten, vor auszusehen, wie ein neues Oxim mit bekannter Struktur sich zu der Hantzsch-Wernerschen Theorie verhalten wird. Diese Gesetzmäßigkeiten lassen sich kurz folgendermaßen formulieren: 1. Von den aromatischen Aldoximen entsprechen nur diejenigen der Hantzsch-Wernerschen Theorie, deren Kohlenstoffatom der Oximgruppe aromatisch gesättigt, d. h. unmittelbar mit einem Benzolkern verbunden ist. Nur solche Aldoxime bilden je zwei stereoisomere Formen, die übrigen aromatischen, sowie alle aliphatischen Aldoxime fügen sich dieser Theorie nicht und liefern keine stereoisomeren Verbindungen. 2. Von den unsymmetrischen aromatischen Ketoximen entsprechen nur diejenigen der Hantzsch-Wernerschen Theorie, deren Kohlenstoffatom der Oximgruppe beiderseits aromatisch gesättigt, d. h. unmittelbar mit zwei Benzolkernen verbunden ist. Alle übrigen aromatischen Ketone, sowie alle aliphatischen, widersprechen der Hantzsch-Wernerschen Theorie und bilden keine stereoisomeren Verbindungen.

Diese Gesetzmäßigkeiten weisen ganz deutlich darauf hin, daß ein inniger Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung und der Struktur eines Oxims und seinem Verhalten zu der Hantzsch-Wernerschen Theorie besteht. Das Interesse an der Aufklärung dieses Zusammenhanges war um so berechtigter, als, wie man sieht, die größere Zahl der Oxime eine Ausnahme von der genannten Theorie macht. Inwieweit aber die Lösung dieser Frage bisher gelungen ist, wird sich aus der folgenden kurzen Darlegung der Hauptmomente ihrer Entwicklung zeigen.

Nach Hantzsch verdanken alle seiner Theorie widersprechenden unsymmetrischen Oxime ihre Ausnahme-Stellung nur der großen Ungleichheit der beiden Radikale, die mit dem Kohlenstoffatom der Oximgruppe verbunden sind. Infolge ihrer Ungleichheit üben sie einen verschieden starken Einfluß (Anziehung oder Abstoßung) auf das Hydroxyl der Oximgruppe aus, wodurch die eine von den theoretisch möglichen Stereoformen des Oxims stets labiler ist als die andere. Die Labilität der einen Oxim-Modifikation kann unter Umständen so groß sein, daß die betr. Modifikation unfähig ist, in freiem Zustande zu existieren. Darum sind solche Oxime nur in einer Form bekannt und machen infolgedessen eine Ausnahme von der Theorie.

Von diesem Standpunkte ausgehend, hat Hantzsch spezielle Untersuchungen angestellt, um die relative Stärke des Einflusses einiger organischen Radikale zu bestimmen. Die dabei erhaltenen Resultate ordnete er nach der Stärke ihrer Beeinflussung in einer „Wirksamkeitsskala“. Letztere zeigt aber allein, welches von den untersuchten Radikalen bei der Beckmannschen Umlagerung leichter als die anderen seinen Platz mit dem Hydroxyl der Oximgruppe austauscht, ohne gleichzeitig die Ursachen aufzuklären, weshalb die meisten Oxime eine Ausnahme von der Hantzsch-Wernerschen Theorie bilden.

Im Gegensatz zu Hantzsch betrachtete Claus die Isomerie bei den unsymmetrischen aromatischen Ketoximen nicht als Stereoisomerie, sondern als Strukturisomerie und erklärte sie durch ungleiche Struktur der beiden Benzolkerne in den Isomeren. Die Unhaltbarkeit dieser Auffassung wurde aber durch die Untersuchungen von V. Meyer und Scharvin (1897) erwiesen.

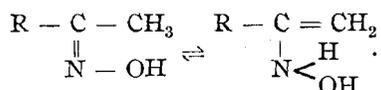
Eine interessante Tatsache, die im Zusammenhang mit der Isomerie-Frage bei den Oximen steht, haben dann v. Miller und Plöchl (1892) aufgefunden. Sie beobachteten nämlich, daß diejenigen Oxime, die eine Ausnahme von der Hantzsch-Wernerschen Theorie machen, sich direkt mit Cyanwasserstoff verbinden, während solche Oxime, die der Theorie entsprechen, keine Verbindung mit HCN eingehen. Daraus schließen v. Miller und Plöchl, daß die Anordnung der Valenzen des Stickstoffatoms in den beiden Gruppen der Oxime verschieden sein muß, daß nämlich diese Valenzen bei den der Theorie widersprechenden Oximen in einer Ebene mit dem Zentrum des Stickstoffatoms „symmetrisch“ liegen, während sie bei den der Theorie entsprechenden Oximen nicht in einer Ebene mit dem Zentrum des Stickstoffatoms und „unsymmetrisch“ im Sinne der Hantzsch-Wernerschen Theorie liegen.

Durch diese Erklärung wird aber eigentlich keine befriedigende Antwort auf die Frage nach der Ursache des unterschiedlichen Verhaltens der Oxime zu der Hantzsch-Wernerschen Theorie gegeben. Die Annahme von Hantzsch-Werner, daß, je nachdem das Stickstoffatom mit drei einwertigen oder mit einem einwertigen und einem zweiwertigen Radikal abgesättigt ist, seine drei Valenzen im ersteren Falle in einer Ebene mit seinem Zentrum d. h. „symmetrisch“, und im zweiten Falle nicht in einer Ebene mit demselben, d. h. unsymmetrisch, liegen, ist dagegen logisch begründet. Damit die v. Miller-Plöchlsche Erklärung annehmbar wird, müßte man jedoch erst zeigen, weshalb bei der Annahme der Doppelbindung zwischen dem Kohlenstoff- und dem Stickstoffatom in allen Oximen die drei Stickstoffvalenzen einmal „symmetrisch“ und ein anderes Mal „unsymmetrisch“ verteilt werden können. Weiter muß man begründen, warum die der Theorie nicht entsprechenden Oxime sich mit Cyanwasserstoff verbinden, während die der Theorie entsprechenden sich ganz indifferent zu HCN verhalten. In der v. Miller-Plöchlschen Erklärung ist eine Antwort auf diese Fragen nicht enthalten, darum sind auch die Ursachen der Ausnahmen von der Hantzsch-Wernerschen Theorie heute noch unaufgeklärt. Für die endgültige Lösung dieser Frage ist es erforderlich, das ungleiche Verhalten der beiden Oximgruppen in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung und Struktur zu bringen. Nur dann wird man imstande sein, auf Grund der Zusammensetzung und der Struktur eines asymmetrischen Oxims sein Verhalten gegen die Hantzsch-Wernersche Theorie vorauszusehen. Ein neuer Versuch, die

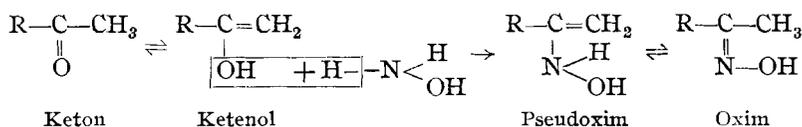
Ausnahmen von der Hantzsch-Wernerschen Theorie zu erklären, ist im nachfolgenden gemacht.

*

Da Isomerie-Fälle nur bei den asymmetrischen und nie bei den symmetrischen Oximen beobachtet worden sind, so wird allgemein angenommen, daß alle Oxime im freien Zustande die Gruppe $>C:N.OH$ enthalten, und daß die isomeren Formen struktur-identisch, aber stereoisomer sind. Die von v. Miller und Plöchl gefundene Tatsache, daß nur die von der Hantzsch-Wernerschen Theorie eine Ausnahme machenden asymmetrischen Oxime sich mit Blausäure verbinden, während die mit der Theorie harmonisierenden mit HCN nicht reagieren, zeigt, daß die Anlagerung des HCN nicht, wie früher angenommen wurde, an der doppelten Bindung der Oximgruppe (zwischen ihrem Kohlenstoff- und Stickstoffatom), sondern an dem übrigen Teil des Oxim-Moleküls stattfindet. Die sich aktiv zu Blausäure verhaltenden Oxime müssen also außerhalb der Oximgruppe eine Doppelbindung enthalten, an welcher die Anlagerung vor sich geht. Eine solche Doppelbindung kann aber bei den gesättigten Oximen nur auf Kosten der doppelten Bindung der Oximgruppe sich bilden, und zwar einfach durch eine Desmotropierung in folgender Weise:

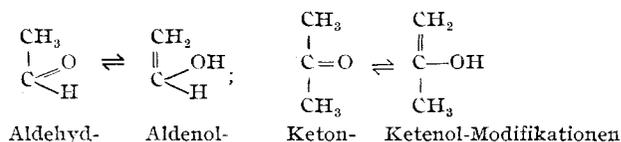


Die durch eine solche Desmotropierung der Oxime entstehenden Verbindungen können „Pseudoxime“ genannt werden. Solche Pseudoxime können auch direkt während der Oximierung selbst entstehen, wenn diese Oximierung mit den Enolformen¹⁾ des Ketons oder des Aldehyds stattfindet; z. B.:



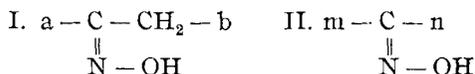
Die Doppelbindung der Pseudoxime liegt stets zwischen dem Kohlenstoffatom der Oximgruppe und dem ihm benachbarten Kohlenstoffatom. Damit eine solche Doppelbindung sich bilden kann, ist erforderlich, daß wenigstens das eine von den beiden Radikalen, welche die freien Valenzen der Oximgruppe $>C:N.OH$ absättigen, eine Kohlenwasserstoffgruppe ist, die ein Wasserstoffatom enthält, das zu dem Stickstoffatom hinwandern kann. Dieser Bedingung entsprechen die Oxime aller Aldehyde und Ketone,

¹⁾ Um die Enolformen der Aldehyde von denen der Ketone zu unterscheiden, können die Enolformen der Aldehyde als „Ald(ehyd)enol“- und diejenigen der Ketone als „Ket(on)enol“-Formen bezeichnet werden; z. B.



bei welchen wenigstens die eine Valenz der Oximgruppe unmittelbar durch eine Methyl- oder Methylengruppe²⁾ abgesättigt ist. Alle Oxime, die keine solchen Gruppen enthalten, können sich nicht zu Pseudoximen desmotropieren. Zu den letzteren gehören unter anderen z. B. die Oxime der Aldehyde mit aromatisch gebundener Aldehydgruppe und diejenigen der Ketone, deren Carbonylgruppe beiderseits aromatisch abgesättigt ist.

Die Oxime der ersten Gruppe haben die allgemeine Formel I, in der a und b beliebige Radikale sind, während die Oxime der zweiten Gruppe die allgemeine Formel II besitzen, in der m und n beliebige Radikale sind mit Ausnahme von CH₃ und CH₂.



Durch die Desmotropierung eines Oxims zum Pseudoxim verwandelt sich seine Oximidgruppe $> \text{N.OH}$ in die Oxamidgruppe $-\text{N} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$; dadurch bekommt das Stickstoffatom freie Bewegung, und infolgedessen verliert das Oxim seine Befähigung, stereomere Modifikationen im Sinne der Hantzsch-Wernerschen Theorie zu bilden.

Zu der ersten Gruppe gehören alle Oxime, die Ausnahmen von der Hantzsch-Wernerschen Theorie bilden, weil sie nur in je einer Modifikation existieren; es sind dies auch diejenigen Oxime, welche sich nach v. Miller und Plöchl direkt mit HCN verbinden. Zu der zweiten Gruppe gehören alle Oxime, die entsprechend der Hantzsch-Wernerschen Theorie in je zwei Modifikationen existieren und sich nach v. Miller und Plöchl nicht mit HCN verbinden.

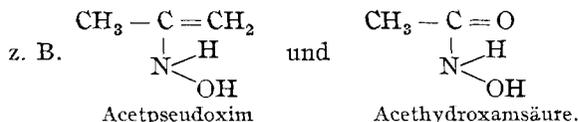
*

Nachdem durch die neue Erklärung die Ausnahmen von der Hantzsch-Wernerschen Theorie auf die Zusammensetzung und Struktur der Oxime zurückgeführt worden sind, ist noch die große Analogie zwischen der Struktur und dem Verhalten der Oxime und der Hydroxamsäuren hervorzuheben.

Die für die Pseudoxime charakteristische Gruppe (III) unterscheidet



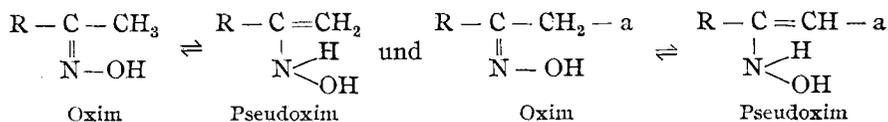
sich von derjenigen der Hydroxamsäuren (IV) nur dadurch, daß sie an Stelle eines Sauerstoffatoms der letzteren ein Kohlenstoffatom enthält:



Die Hydroxamgruppe $-\text{C}(:\text{O}).\text{NH.OH}$ desmotropiert sich bekanntlich so leicht zur Hydroximgruppe $-\text{C}(\text{OH}):.\text{N.OH}$, daß die Hydroxamsäuren je nach den Bedingungen so reagieren, als ob sie eine Hydroxam- oder

²⁾ Eine Methingruppe (CH) scheint die Desmotropierung nicht zu ermöglichen.

eine Hydroximgruppe besäßen; deshalb kennt man bis jetzt immer nur je eine Form der betr. Säure, von welcher man nicht weiß, ob sie die Struktur der Hydroxam- oder die der Hydroximsäure besitzt. An der Desmotropierung der Oxamsäuren beteiligt sich bekanntlich nur das Wasserstoffatom derjenigen Hydroxylgruppe, welche mit dem Kohlenstoffatom der Hydroximgruppe verbunden ist, und nie das Wasserstoffatom des mit dem Stickstoffatom verbundenen Hydroxyls. Ähnliche Beziehungen bestehen auch zwischen den Oximen und Pseudoximen; auch sie desmotropieren sich leicht, sobald ein CH_3 oder CH_2 mit dem Kohlenstoffatom der Oximgruppe verbunden ist:



Diese Ähnlichkeit zwischen den Hydroxamsäuren und den Pseudoximen zeigt sich auch in manchen ihrer chemischen Eigenschaften, die mit der Oxamidgruppe zusammenhängen. Als eine für die Hydroxamsäuren charakteristische Reaktion gilt bekanntlich ihre dunkelrote Färbung durch Ferrichlorid, mit dem sie Ferrihydroxamate bilden. Eine solche Färbung durch FeCl_3 ist auch bei einigen Oximen längst bekannt, ohne daß man aber auf sie irgendeinen Wert gelegt hätte.

Bei einer systematischen Untersuchung des Verhaltens der Oxime gegen Eisenchlorid hat sich herausgestellt, daß nur diejenigen von ihnen sich mit FeCl_3 rot färben, die sich zu Pseudoximen desmotropieren können, während die Oxime, denen diese Fähigkeit fehlt, keine solche Färbung durch FeCl_3 erfahren. Danach zerfallen die Oxime nach ihrem Verhalten gegen FeCl_3 in zwei Gruppen, die mit den beiden Gruppen identisch sind, in welche sie sich nach ihrem Verhalten zur Hantzsch-Wernerschen Theorie und gegen Cyanwasserstoff trennen lassen. Darum kann man nach dem Verhalten eines Oxims gegen FeCl_3 auch beurteilen, ob es der Hantzsch-Wernerschen Theorie entsprechen oder eine Ausnahme von dieser machen wird. Der große Vorteil der Prüfung mit FeCl_3 besteht mithin nicht nur in der leichten Ausführung des Versuches selbst, sondern auch darin, daß man nur unbedeutender Mengen des Oxims dazu benötigt, welches sogar nicht einmal aus dem bei seiner Darstellung erhaltenen Gemisch isoliert zu werden braucht.

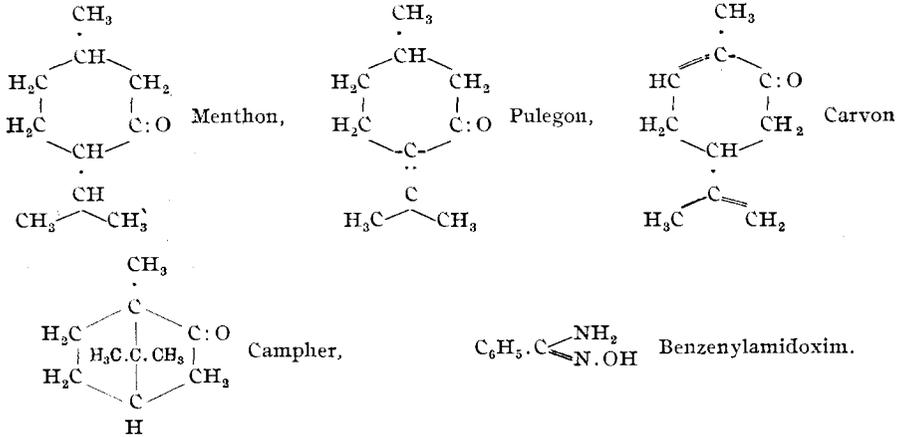
Die Prüfung der fertigen Oxime auf ihr Verhalten gegen Eisenchlorid wurde wie folgt ausgeführt: Man löst in einem Probierglas 0.1–0.5 g des Oxims in ca. 5 ccm Alkohol und tropft dann mäßig verdünnte FeCl_3 -Lösung hinzu, wobei man nach jedem Tropfen die Lösung schüttelt und den Farbumschlag beobachtet. Manche Oxime färben sich schon nach dem ersten Tropfen intensiv rot, bei andern tritt eine deutliche Färbung erst nach Zusatz von mehreren Tropfen FeCl_3 -Lösung ein. Beim Erwärmen wird die Farbe der Lösungen gewöhnlich schwächer, um schließlich ganz zu verschwinden; nur in seltenen Fällen, z. B. beim Campher-oxim, verstärkt sich die Färbung durch Erhöhen der Temperatur. Die Oxime, die sich mit FeCl_3 nicht rot färben, zeigen gewöhnlich eine goldgelbe, nicht im geringsten rot nuancierte Färbung.

Bei den Oximen, die nicht in fertiger Form vorlagen, wurde das Verhalten gegen FeCl_3 auf folgende Weise geprüft: 0.2—1 g der zu prüfenden Carbonylverbindung wurde mit etwa 5 ccm Alkohol und ca. 0.5 g Hydroxylamin-Chlorhydrat in einem Probierglas einige Minuten bis zur vollständigen Auflösung des Gemisches gekocht. Darauf wurde eine kalte Probe der Lösung auf die obige Weise mit FeCl_3 geprüft. Nur in seltenen Fällen wurde die Probe rot gefärbt, woraus zu schließen war, daß wenigstens ein unbedeutender Teil der Verbindung sich bereits oximiert hatte. Die Hauptmenge der ursprünglichen Lösung wurde dann einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und hiernach eine neue Probe mit FeCl_3 geprüft. In vielen Fällen trat jetzt die rote Färbung auf. Falls auch jetzt keine deutliche Färbung bemerkbar war, wurde die Lösung mehrere Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gekocht und dann nochmals wie oben auf ihr Verhalten gegen FeCl_3 geprüft.

Die so erhaltenen Resultate sind in den folgenden beiden Tabellen zusammengestellt, und zwar sind in der ersten diejenigen Carbonylverbindungen aufgeführt, deren Oxime durch FeCl_3 rot gefärbt werden, in der zweiten dagegen solche Carbonylverbindungen, deren Oxime mit FeCl_3 keine rote Färbung geben.

I. Carbonylverbindungen (Aldehyde, Ketone, Säure-amide und ihre Derivate), deren Oxime sich mit Ferrichlorid rot färben:

$\text{CH}_3 \cdot \text{COH}$	Acetaldehyd
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	Aceton
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	Methyl-äthyl-keton
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	Diäthylketon
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	Methyl-phenyl-keton (Acetophenon)
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	Äthyl-phenyl-keton
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$	Methyl- <i>m</i> -tolyl-keton
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$	Acetomesitylen
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$	β -Benzoyl-propionsäure
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	Benzyliden-aceton
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	Diacetyl
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	Acetanilid
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$	Acet- <i>o</i> -toluid
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$	„ <i>m</i> - „
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$	„ <i>p</i> - „
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	<i>p</i> -Äthoxyl-acetanilid
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$	<i>p</i> -Nitro-acet- <i>m</i> -toluid
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$	<i>o</i> - „ „ <i>m</i> - „
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	<i>N</i> -Methyl-acetanilid
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	<i>N</i> -Äthyl-acetanilid
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	<i>N</i> -Äthoxyl-acetanilid
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{16}\text{H}_7$	Acet- α -naphthalid
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$	„ β - „
$\begin{matrix} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{matrix} > \text{CO}$ Cyclopentanon,	$\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{matrix} > \text{CO}$ Cyclohexanon



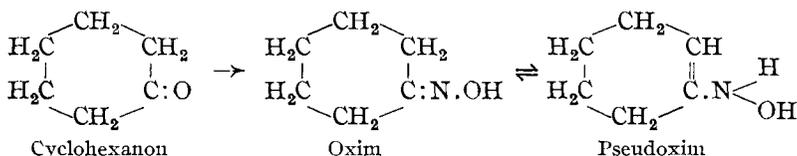
II. Carbonylverbindungen (Aldehyde, Ketone, Säure-amide und ihre Derivate), deren Oxime sich mit Ferrichlorid nicht rot färben:

$C_6H_5 \cdot CO \cdot H$	Benzaldehyd
$C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$	Benzophenon
$C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot COOH$	<i>o</i> -Benzoyl-benzoesäure
$C_{10}H_7 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot COOH$	<i>o</i> -Naphthoyl-benzoesäure
$C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$	Benzil
$C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$	Benzanilid
$H \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$	Formanilid
$C_6H_5 \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$	<i>N</i> -Phenyl-benzanilid
$C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$	<i>N</i> -Benzyl-benzamid
$C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$	Hippursäure
$C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$	Benz- <i>o</i> -toluid
$C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$	„ <i>p</i> - „
$C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$	„ α -naphthalid
$C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$	„ β - „
$H_2C \left\langle \begin{array}{l} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{array} \right\rangle N \cdot CO \cdot C_6H_5$	<i>N</i> -Benzoyl-piperidin
$C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CO \\ CO \end{array} \right\rangle NH$	Phthalimid,
$C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} -CO- \\ CH_2 \end{array} \right\rangle O$	Phthalid
$C_6H_5 \cdot CO \cdot Cl$	Benzoylchlorid
$CHCl_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$	ω -Dichlor-acetanilid
$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$	α, α' -Dibenzyliden-aceton

Aus den Formeln der Verbindungen in der ersten Tabelle ersieht man, daß jede derselben eine oder zwei Methyl- bzw. Methylengruppen enthält, die unmittelbar mit der Carbonylgruppe verbunden sind und die Desmotropierung der entsprechenden Oxime zu Pseudoximen ermöglichen. Da die Oximierung einer Carbonylverbindung in hohem Grade von ihrer chemischen Natur, Zusammensetzung und Struktur beeinflusst wird, so sind die großen Unterschiede in der Leichtigkeit begreiflich, mit der die Oximierung der einzelnen Verbindungen vor sich geht. Es sind in dieser Beziehung sogar Fälle vorgekommen, wo unter den oben angegebenen Bedingungen überhaupt keine Oximierung der Carbonylverbindung mit Hydroxylamin-Hydro-

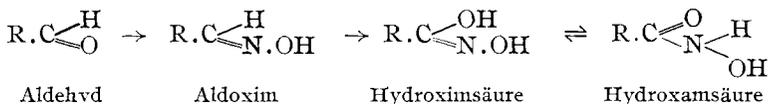
chlorid stattfand³⁾, so z. B. Stearylanylid, $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_{15} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, Dibenzylketon, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2)_2\text{CO}$, und Acetomesitylen, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$.

Besonders interessant erscheinen vom Standpunkte der neuen Erklärung für die Ausnahmen von der Hantzsch-Wernerschen Theorie die sechs gesättigten und ungesättigten cyclischen Verbindungen am Schluß der ersten Tabelle: Cyclohexanon, Cyclohexanon, Menthon, Carvon, Pulegon und Campher, deren Carbonylgruppe einen Teil des Ringes bildet und außerdem unmittelbar mit einer oder zwei Methylengruppen verbunden ist, die ebenfalls Teile des Ringes sind. Alle diese Verbindungen haben als alicyclische aliphatischen Charakter. Trotz ihrer cyclischen Struktur aber vermögen ihre Oxime, sich auch wie die rein aliphatischen zu Pseudoximen zu desmotropieren, die sich mit FeCl_3 rot färber.; z. B.:



Die Schnelligkeit der Oximierung der cyclischen Carbonylverbindungen wird sehr stark von ihrer Struktur beeinflusst. So z. B. genügt es, das Cyclohexanon nur einmal mit $\text{NH}_2 \cdot \text{OH}$, HCl in alkoholischer Lösung aufzukochen, um das gebildete Oxim mit FeCl_3 nachweisen zu können, während der Campher auch nach langem Kochen keine Färbung mit FeCl_3 gibt; das fertige Campher-oxim färbte sich allerdings mit FeCl_3 rot, jedoch nicht besonders stark.

Die Verbindungen der zweiten Tabelle enthalten keine Methyl- oder Methylengruppe unmittelbar mit dem Carbonyl verbunden, darum können ihre Oxime sich auch nicht zu Pseudoximen desmotropieren, um mit FeCl_3 rote Verbindungen zu bilden. Die Oxime dieser Verbindungen entsprechen der Hantzsch-Wernerschen Theorie, und viele von ihnen sind schon in je zwei isomeren Modifikationen bekannt. Über die Aldoxime dieser Gruppe ist folgendes zu bemerken: Bekanntlich werden die Aldehyde durchgängig leicht oxydiert, manche von ihnen sogar schon durch den Luft-Sauerstoff sehr rasch in Säuren verwandelt. Diese Eigenschaft besitzen auch die Oxime einiger Aldehyde, die dabei in Hydroxim- bzw. in Hydroxamsäuren übergehen:

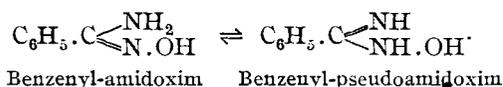


³⁾ In Anbetracht des großen Einflusses, den die unmittelbar mit der Carbonylgruppe verbundenen Radikale auf ihre Reaktionsfähigkeit ausüben, kann man a priori sagen, daß sie einen ähnlichen Einfluß auch auf die Oximgruppe ausüben werden. Da in den vorliegenden Fällen die Prüfung auf das Vorhandensein von Oximen in den Reaktionsgemischen nur mit FeCl_3 stattfand, so bleibt unentschieden, ob die dabei ausbleibende Färbung auf Abwesenheit eines Oxims oder auf Unfähigkeit des etwa gebildeten Oxims, sich zu einem Pseudoxim zu desmotropieren, beruht. Darum ist es nicht ausgeschlossen, daß die Beeinflussung der Oximgruppe in einigen Fällen so weit geht, daß ein Oxim, trotzdem es CH_3 - oder CH_2 -Gruppen unmittelbar an dem Kohlenstoffatom der Oximgruppe enthält, keine Desmotropierung zu einem Pseudoxim erleidet und deshalb ausnahmsweise in zwei stereoisomeren Formen auftreten kann.

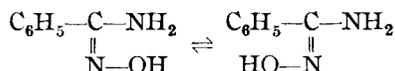
Da die letzteren, wie bekannt, sich mit FeCl_3 ebenfalls intensiv rot färben, so kann man bei der Prüfung auf Pseudoxime mit FeCl_3 manchmal leicht einen Fehler begehen. Vom Benzaldoxim, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}:\text{N}:\text{OH}$, sind zwei isomere Modifikationen bekannt, welche auch die Hantzsch-Werner'sche Theorie voraussieht. Im Sinne der obigen Auseinandersetzungen sollte aber das Benzaldoxim sich nicht zu Benzpseudoxim desmotropieren und infolgedessen mit FeCl_3 auch keine rote Verbindung bilden. Trotzdem färbte sich ein fertigbezogenes Präparat von Benzaldoxim mit FeCl_3 intensiv rot. Um diesen Widerspruch aufzuklären, wurden folgende Versuche angestellt: Eine alkoholische Lösung von Benzaldoxim und $\text{NH}_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{HCl}$ wurde in einem Kölbchen auf dem Wasserbade am Rückflußkühler in einer CO_2 -Atmosphäre 10 Stdn. gekocht. Nach dem Erkalten in derselben CO_2 -Atmosphäre hatte die Lösung eine schwach goldgelbe Farbe. Eine erkaltete Probe dieser Lösung gab mit FeCl_3 keine rote Färbung. Als aber dieselbe Probe im Reagensglase aufgekocht worden war, färbte sie sich sogleich ziemlich stark rot, und auf weiteren Zusatz von FeCl_3 wurde die Färbung immer intensiver. Es wurde dann noch folgender Versuch gemacht: Zwei Proben der ursprünglichen, wieder erkalteten, alkoholischen Lösung wurden in zwei Probiergläsern mit gleichen Mengen FeCl_3 -Lösung versetzt. Die eine Probe wurde aufgekocht, wodurch sie sich rot färbte. Dann wurden die beiden Proben bei gewöhnlicher Temperatur ruhig stehen gelassen. Nach 6 Tagen waren sie fast gleich stark rot gefärbt.

Aus den erhaltenen Resultaten ergibt sich, daß das reine Benzaldoxim an und für sich durch FeCl_3 nicht gefärbt wird, was mit der oben gegebenen Erklärung in Übereinstimmung steht, da es seiner Zusammensetzung und Struktur nach keine Desmotropierung zu einem Pseudoxim erfahren kann. Andererseits zeigen die obigen Versuche ganz klar, daß das Benzaldoxim sehr leicht auch bei gewöhnlicher Temperatur sich zu Benzhydroxamsäure oxydiert, welche dem vor der Oxydation nicht geschützten Benzaldoxim nunmehr die Fähigkeit erteilt, sich mit FeCl_3 rot zu färben. Wenn also die Oximierung des Benzaldehydes nicht unter vollständigem Luft-Abschluß vorgenommen wird, so findet gleichzeitig eine teilweise Oxydation des gebildeten Oxims zu Benzhydroxamsäure statt, die einem solchen Oxim dann die Fähigkeit erteilt, sich mit FeCl_3 rot zu färben.

Aus den Resultaten mit den Verbindungen der zweiten Tabelle, die keine Färbung durch FeCl_3 erfahren, ergibt sich, daß das Wasserstoffatom einer Imidgruppe die Desmotropierung eines Oxims zum Pseudoxim nicht ermöglicht. Danach kann die Imidoximgruppe $-\text{C} \begin{array}{l} \text{NH}- \\ \text{N} \cdot \text{OH} \end{array}$ sich nicht zur Pseudo-imidoximgruppe $-\text{C} \begin{array}{l} \text{N}- \\ \text{NH} \cdot \text{OH} \end{array}$ desmotropieren. Daß aber die Verbindungen mit Pseudo-imidoximgruppe durch FeCl_3 rot gefärbt werden, läßt sich daraus ersehen, daß die Amidoxime sich mit FeCl_3 intensiv rot färben, wohl infolge einer Desmotropierung zu Pseudo-amidoximen, gemäß folgenden Formeln:

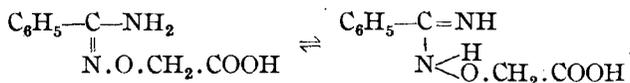


Nach der Hantzsch-Wernerschen Theorie muß auch jedes Amidoxim in zwei stereomeren Modifikationen existieren; z. B.:



Die eingehenden Untersuchungen über das Benzenyl-amidoxim von Tiemann (1884) und anderen zeigten aber, daß es nur in einer Modifikation auftritt. Dieser Widerspruch zwischen der Theorie und den Versuchs-Ergebnissen läßt sich ganz ungezwungen durch eine Desmotropierung des Benzenyl-amidoxims zu Benzenyl-pseudoamidoxim in der oben angegebenen Weise erklären. Durch die Desmotropierung zum Pseudoamidoxim gewinnt das Amidoxim die Fähigkeit, sich mit FeCl_3 rot zu färben. Gleichzeitig damit aber verliert das Stickstoffatom seine ursprünglich fixierte Lage und das Oxim dadurch die Fähigkeit, zwei isomere Modifikationen zu bilden.

Ebenso ist die Benzenylamidoxim-glykolsäure nur in einer Modifikation bekannt, was sich ebenfalls durch ihre Desmotropierung zu Benzenyl-pseudoamidoxim-glykolsäure erklären läßt:



Aus dem Gesagten folgt, daß die Amidgruppe ($-\text{NH}_2$) in bezug auf die Hantzsch-Wernersche Theorie sich ganz analog der Methyl- und der Methylengruppe verhält, indem sie die Desmotropierung der Amidoximgruppe zur Amidpseudoximgruppe ermöglicht.

*

Aus den obigen Untersuchungen über die Oxime ist ersichtlich, daß die bis jetzt geltende Regel, daß nur jene Aldoxime und unsymmetrischen Ketoxime der Hantzsch-Wernerschen Theorie entsprechen, bei welchen die freien Valenzen der Oximgruppe unmittelbar aromatisch gesättigt sind, während alle übrigen Oxime Ausnahmen von dieser Regel bilden, nicht mehr aufrecht erhalten werden kann. Im Sinne der neuen Erklärung der Ausnahmen von dieser Theorie müssen nur solche Oxime der genannten Theorie Genüge leisten, die keine Methyl-, Methylene- oder Aminogruppen unmittelbar mit dem Kohlenstoffatom der Oximgruppe verbunden enthalten, und zwar ganz unabhängig davon, ob das Oxim der aliphatischen, aromatischen oder alicyclischen Reihe angehört. Dagegen müssen alle diejenigen Oxime, die wenigstens eine von den drei genannten Gruppen unmittelbar an das Kohlenstoffatom der Oximgruppe gebunden enthalten, eine Ausnahme von der Hantzsch-Wernerschen Theorie bilden:

Durch die neue Erklärung der Ausnahmen, die gewisse Oxime von der Hantzsch-Wernerschen Theorie bilden, durch die Annahme einer Desmotropierung derselben zu Pseudoximen und durch die Feststellung der strukturellen Bedingungen, unter denen diese Desmotropierung möglich

ist — gewinnt diese wichtige Theorie nicht nur eine neue bedeutende Stütze, sondern es ist damit auch ein Mittel gefunden, aus der Zusammensetzung und Struktur eines Oxims sein Verhalten gegenüber der Hantzsch-Werner-schen Theorie vorauszusehen.

Sofia, Chem. Institut d. Universität, März 1929.

255. Fritz Weinmann: Darstellung von *d*-Glykuronsäure aus arabischem Gummi.

[Aus d. Institut für Biochemie u. landw. Technologie d. Universität Breslau.]
(Eingegangen am 10. Mai 1929.)

Das Vorkommen von Uronsäuren im arabischen Gummi ist schon seit langem erwiesen. Auch wurde bereits im vorigen Jahrhundert mehr oder weniger wahrscheinlich gemacht, daß hier die *d*-Glykuronsäure vorliegt¹⁾. Jedoch gelang es bisher nicht, diese Verbindung aus dem Gummi zu isolieren oder auch nur ihre Anwesenheit eindeutig sicherzustellen, vielmehr war damit zu rechnen, daß eine Verwechslung mit der isomeren *d*-Galakturonsäure vorlag, auf deren weite Verbreitung in pflanzlichen Intercellularsubstanzen E. Ehrlich seit langem hingewiesen hatte²⁾.

Im Verlauf einer Untersuchung, die ich auf Anregung von Hrn. Prof. Ehrlich ausführe, ließ sich jedoch aus linksdrehendem Gummi arabicum (sog. Kordofan-Gummi) *d*-Glykuronsäure in reinem Zustande abtrennen und identifizieren. Die Untersuchung anderer Gummiarten ist noch im Gange.

Durch kurze Hydrolyse des Kordofan-Gummis mit 0,5-*n*. Salzsäure entsteht eine Gummisäure von $[\alpha]_D^{23} = -8,3^{\circ}$ (in wäßriger Lösung), in welcher *d*-Glykuronsäure an Galaktose gebunden ist³⁾. Hierüber werde ich in anderem Zusammenhange berichten. Aus dieser Gummisäure läßt sich die *d*-Glykuronsäure durch energische Hydrolyse — zweckmäßig mit Schwefelsäure — überraschend einfach in guter Ausbeute rein darstellen. Somit ist diese physiologisch wichtige Verbindung⁴⁾, welche bisher als recht kostbare Substanz galt, leicht zugänglich geworden.

Beschreibung der Versuche.

200 g Gummi arabicum „Kordofan“ (Handelsware) werden in 300 ccm 2-proz. Salzsäure gelöst und etwa 1½ Stdn. am Rückflußkühler auf 100° gehalten. Die Spaltung ist beendet, wenn das optische Drehungsvermögen der Lösung nicht mehr zunimmt. Bei Verwendung von Gummi

¹⁾ Bezüglich der umfangreichen Literatur verweise ich auf die Zusammenstellung und Würdigung in Wiesner: Die Rohstoffe des Pflanzenreichs, 4. Aufl., Band I (1927). Von den neuesten Arbeiten sei besonders die Mitteilung von L. H. Cretcher u. C. L. Butler, *Science* **68**, 116 [1928], C. **1928**, II 2566, hervorgehoben.

²⁾ F. Ehrlich, *Chem.-Ztg.* **41**, 200 [1917]; ders. u. R. v. Sommerfeld, *Biochem. Ztschr.* **168**, 263 [1926]; ders. u. F. Schubert, *Biochem. Ztschr.* **169**, 13 [1926], **203**, 346 [1928].

³⁾ Sie gehört demnach zu einer anderen Körperklasse als die „Polyglykuronsäuren“, welche E. Schmidt, *B.* **59**, 1585 [1926], in *Laminaria*-Schleimen auffand.

⁴⁾ C. Neuberg: *Der Harn* (Berlin 1911).