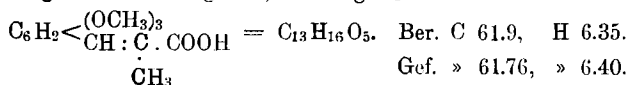
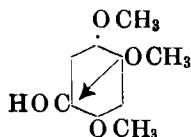


destillation durch Ausäthern gewonnen werden. Sie krystallisirt aus Alkohol in derben, farblosen Krystallen vom Schmp. 157°.

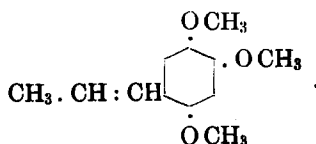
0.1092 g Subst.: 0.2473 g CO₂, 0.0629 g H₂O.



Was nun schliesslich die Constitution des Asarylaldehydes bezw. des Asarons anbelangt, so muss ersterem die folgende Formel zukommen:



Es ergibt sich dies aus folgender Ueberlegung: Bei allen bislang ausgeführten Synthesen von Phenolätheraldehyden ist stets die Aldehydgruppe in Parastellung zu dem Oxalkylrest getreten. Ist diese besetzt, wie z. B. beim *p*-Kresoläther oder Hydrochinonäther, so tritt keine Synthese ein. Der Analogie nach folgt daraus für den Asarylaldehyd die angeführte Constitution. Dem Asaron selbst kömmt demnach die folgende Constitutionsformel zu, da bei der eindeutig verlaufenden Zimmtsäuresynthese die Bildung eines anderen Körpers ausgeschlossen ist:



Heidelberg, Universitätslaboratorium.

43. Richard Abegg:

Ueber Säure- und Alkali-Stabilität stereoisomerer Oxime.

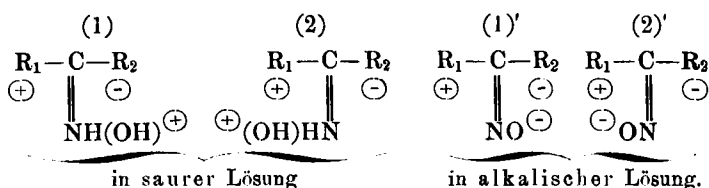
Die nachfolgenden Zeilen haben den Zweck, eine Regelmässigkeit hervorzuheben, die die Umwandlung resp. Stabilität stereoisomerer Oxime zu beherrschen scheint und in einer gewissen Analogie zu dem Dissociationsverhalten zweibasischer Säuren steht, wie es von Ostwald¹⁾ auf Grund elektrostatischer Betrachtungen erklärt worden ist.

Es sei zunächst darauf hingewiesen, dass die Oxime vermöge der :N.OH-Gruppe befähigt sind, sowohl als Basen — als Deri-

¹⁾ Ostwald, Zeitschr. für physikal. Chem. 9 [1891], 556.

vate des Hydroxylamins — wie als Säuren zu fungiren. Die elektrolitische Dissociationsfähigkeit der beiden möglichen Arten von salzartigen Verbindungen führt dann zu der nothwendigen Consequenz, dass das als Ion auftretende Oxim im einen Fall die Rolle des Kations, im andern die des Anions übernimmt, also entweder eine positive oder negative Ladung aufnimmt, die man sich plausibler Weise an der Stelle der Molekel localisirt zu denken hat, wo die Dissociation des anderen Ions erfolgt, also an dem Sauerstoff der Oximidogruppe.

Dass das Oxim die Rolle des Kations in saurer, die des Anions in alkalischer Lösung übernehmen wird, bedarf keiner Begründung. Diese Anschauungen führen zunächst zu folgenden Formelbildern der stereoisomeren Oxim-Ionen, bei denen das +- resp. -Zeichen über dem Oximwasserstoff die Art der elektrischen Ladung andeutet:



Man ersieht nun unmittelbar, dass, wenn man den an C gebundenen Radicalen R_1 und R_2 verschiedenartige elektrische Ladungen zuschreiben würde, damit sofort ein Gesichtspunkt zur Beurtheilung der Stabilität der 4 obigen Isomeren gewonnen ist. Macht man nämlich die Annahme, dass z. B. R_1 positiv und R_2 negativ elektrisch seien, so wird offenbar in saurer Lösung die Configuration (1), in alkalischer (2') die stabilere sein, wie aus den anziehenden resp. abstossenden Kräften zwischen den Ladungen der Radicale R_1 und R_2 einerseits und der der Oximgruppe andererseits hervorgeht.

Der elektrische Unterschied von R_1 und R_2 braucht übrigens nicht einmal darin zu bestehen, dass R_1 und R_2 entgegengesetzte elektrische Ladungen selbstständig besitzen, sondern er könnte ohne Aenderung der Consequenzen auch nur auf einer Differenz der Aufnahmefähigkeit beider Radicale für eine bestimmte Art elektrischer Ladung beruhen, wie sie durch die elektrostatische Influenz der Ladung der Oximgruppe auf R_1 und R_2 hervorgerufen wird.

Solche elektrische Differenzen zwischen verschiedenen Radicalen kann man nun in der That aus den Dissociationsconstanten von Säuren und Basen entnehmen, die ja einen unmittelbaren Maassstab für die Fähigkeit der verschiedenen Ionen bilden, ihre elektrische Ladung aufzunehmen.

Bedenkt man, um einige Beispiele anzuführen, dass die Constante des Anilins ungeheuer viel kleiner ist, als die des Methylamins (etwa $2 \cdot 10^8$ mal¹⁾), so wird man dem Phenylrest in jenem eine entsprechend viel geringere Fähigkeit zuschreiben, die positiv-elektrische Kationladung aufzunehmen, als dem Methyl. Genau dasselbe Verhalten dieser beiden Radicale spricht sich in dem Verhalten von Phenol und Methylalkohol aus: während durch die Neigung, sich negativ zu laden, der Phenylrest dem Phenol einen schwachen Säurecharakter verleiht, ist von einem ähnlichen Einfluss des Methyls im Methylalkohol kaum etwas zu bemerken, dieser hat vielmehr eher den Charakter einer Basis.

Man kann also auf Grund analoger Vergleiche eine Classification der Radicale in elektrischer Hinsicht treffen und wird von zwei solchen dasjenige das positivere²⁾ nennen, welches, für das andere substituiert, in irgend einem Kation dessen Dissociationsconstante vergrößert, in einem Anion dagegen dieselbe verkleinert und vice versa. Reiches Material hierfür bieten die bekannten Arbeiten von Ostwald und Bredig²⁾.

Daraufhin gelangt man zu einer Art Spannungsreihe der Radicale:

— COOH und Cl, arom. Reste, z. B. C_6H_5 , H, aliphat. Reste,
z. B. CH_3 +

die sich z. B. folgendermaassen belegen lässt:

$COOH(CH_2 \cdot COOH)$	$C_6H_5(CH_2 \cdot COOH)$
Malonsäure	α -Toluylsäure
$K^3) = 0.158 >$	$0.00556 >$
$H(CH_2 \cdot COOH)$	$CH_3(CH_2 \cdot COOH)$
Essigsäure	Propionsäure
$K = 0.00180$	0.00134

oder:

$COOH(CH_2 \cdot NH_2)$	$C_6H_5(CH_2 \cdot NH_2)$	$H(CH_2 \cdot NH_2)$	$CH_3(CH_2 \cdot NH_2)$
Glykokoll	Benzylamin	Methylamin	Aethylamin
$K = (\text{sicher} < \text{sehr klein})$	$0.0024 <$	0.050	0.056

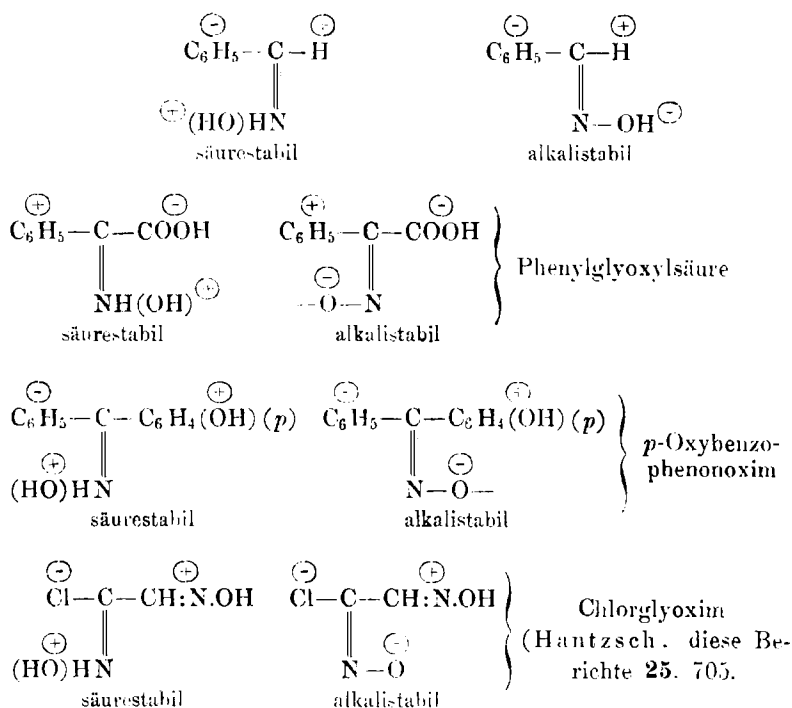
Die Abstufung der aromatischen bzw. aliphatischen Reste unter sich lässt sich in entsprechender Weise für jeden einzelnen Fall leicht ermitteln.

¹⁾ Vgl. Bredig, Zeitschr. für phys. Chemie 13, 306.

²⁾ oder der Aufnahme einer positiven (Influenz-)Ladung geneigtere.

³⁾ Die Werthe der Dissociationsconstanten K sind den Arbeiten von Ostwald, Zeitschr. für phys. Chemie 3, 418, und Bredig, loc. cit., entnommen.

Um die Brauchbarkeit und Anwendbarkeit der obigen Betrachtung darzuthun, seien einige Beispiele angeführt, die dem »Grundriss der Stereochemie« von Hantzsch (Breslau 1893, S. 123 ff.) entlehnt sind. Von den Radicalen ist das (nach den Dissociationsconstanten) positivere mit +, das andere mit — bezeichnet, während wie oben gezeigt, die Oximgruppe in saurer Lösung +, in alkalischer — ist.



Dass Cl negativer ist, als CH:N.OH, lässt sich zwar durch Beispiele nicht direct belegen, dürfte jedoch unzweifelhaft sein, wenn man bedenkt, dass:

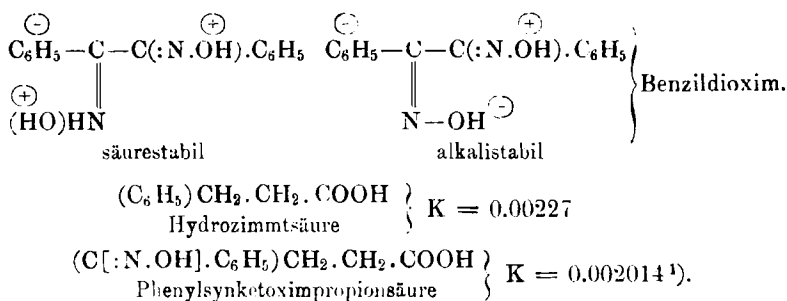
$$(\text{Cl}:\text{N}:\text{OH})\text{COOH} \text{ K} = 0.0995^1) \text{ und } (\text{H})\text{COOH} \text{ K} = 0.0214,$$

dennach $(\text{Cl})\text{COOH}^2)\text{K}$ etwa $90 >> 0.0214 = \text{ca. 1.8}$, da Cl für H substituirt die Constante etwa 90 mal so gross macht:

$$\begin{array}{l} \text{K}(\text{Cl} . \text{CH}_2 . \text{COOH}) = 0.155 \\ \text{K}(\text{H} . \text{CH}_2 . \text{COOH}) = 0.0018 = \text{ca. 90.} \end{array}$$

¹⁾ Hantzsch, Zeitschr. für phys. Chemie 10, 24.

²⁾ Im freien Zustand nicht existenzfähig.



Die angeführten Beispiele mögen genügen, um die Erscheinung der Säure- und Alkali-Stabilität der Oxime als unter dem oben entwickelten Gesichtspunkte darstellbar zu erweisen.

In viel umfangreicherem Maasse sind diese interessanten Isomerieverhältnisse von ihrem Entdecker Hantzsch²⁾ erörtert worden, wobei eine der obigen genau entsprechende Spannungsreihe aufgestellt wurde. Die dort getroffene Anordnung der Radicale nach Maassgabe ihrer chemischen Anziehung zur Oximgruppe stimmt im Wesentlichen völlig mit obiger Anordnung nach ihrem physikalischen Verhalten gegenüber elektrischen Ladungen überein, sodass die zu letzterer führende theoretische Annahme als durch die Erfahrung — deren Ausdruck erstere ist — bestätigt gelten kann. Dass übrigens Hantzsch dem oben ausgeführten Gedanken sehr nahe war, geht aus einigen Bemerkungen seiner Abhandlung (loc. cit. S. 2175) deutlich hervor.

Eine Frage von besonderem Interesse ist nun die, welche der beiden isomeren Oximformen die stabile ist, wenn das Oxim weder durch Säure noch Alkali in die Rolle eines Kations resp. Anions gedrängt wird, oder mit anderen Worten: hat ein Oxim einen vorwiegend sauren oder basischen Charakter?

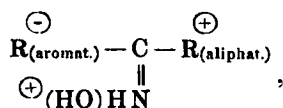
Es ist a priori nicht zu entscheiden, ob die untersalpetrige Säure oder das Ammoniak als Muttersubstanz dem Oxim näher steht. Nehmen wir das letztere an, dass den Oximen also in neutraler Lösung, resp. in reinem Zustande wesentlich ein basischer Charakter zukommt, während der Säurecharakter ihnen gewissermaassen erst durch Alkalinität der Lösung aufgezwungen wird. Demnach kann man auch die Stabilität reiner Oxime ebenso betrachten, als befände sich (wie oben in der säurestabilen Form) eine positive (Kation-) Ladung am Oximsauerstoff. In der That spricht die Erfahrung völlig zu Gunsten dieser Auffassung, aus der man a priori folgern muss, dass die Stabilität der beiden Stereoisomeren um so

¹⁾ Hantzsch, Zeitschr. für phys. Chemie 10, 24.

²⁾ Hantzsch, diese Berichte 25, 2164.

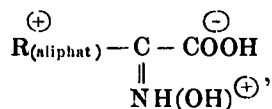
verschiedener sein wird, je grösser die elektrischen Unterschiede der beiden Radicale R_1 und R_2 sind, d. h. je entfernter sie in der Spannungsreihe von einander stehen. Die grösste Stabilitätsverschiedenheit ist natürlich die, dass überhaupt nur ein Isomeres existenzfähig ist. Dies ist nun der Fall

1. bei den Ketoximen der allgemeinen Formel:



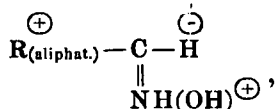
deren Configuration im Sinne der gegebenen Formel bekanntlich aus ihrer Umlagerung nach Beckmann in Anilide von Fettsäuren hervorgeht, nämlich in $R_{(\text{aliph.})} - CO \cdot NH \cdot R_{(\text{aromat.})}$;

2. bei den Oximcarbonsäuren der Formel:



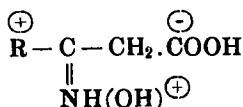
deren Configuration (wegen ihres Zerfalls in $R \cdot C : N$, CO_2 , H_2O) aus chemischen Gründen der hier stehenden Formel gemäss angenommen ist;

3. bei den Aldoximen der Fettreihe:



die nur als »Syn«-Aldoxime, gemäss vorstehender Formel, bekannt sind;

4. die β -Ketoximsäuren:



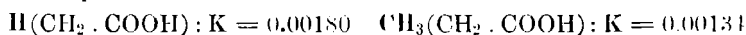
zeigen fast ausschliesslich nur die nach unserer Anschauung bevorzugte Stellung der beistehenden Formel. Dass die Gruppe $(CH_2 \cdot COOH)$ negativer ist, als Phenyl und a fortiori Methyl, zeigend in Constanten:

$(CH_2 \cdot COOH)COOH$	$(C_6H_5)COOH$	$(CH_3)COOH$
Malonsäure	Benzoësäure	Essigsäure
0.158	0.0060	0.00180

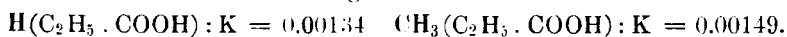
Es muss nun aber hervorgehoben werden, dass die Stellung der Radicale in der elektrischen Spannungsreihe keine aus den Dissoziationsconstanten völlig eindeutig bestimmbar ist, und dies steht

im Einklang mit den Erfahrungen, die Hantzsch (loc. cit.) bereits über die Unsicherheit der Einordnung des Wasserstoffs in die Spannungsreihe gemacht und erörtert hat.

Während z. B. aus dem Vergleich der Constanten von Essigsäure und Propionsäure



CH_3 als positiv gegen H folgt, da es der negativen Ladung des Säureanions ungünstiger ist, so ergibt der Vergleich von Propionsäure und Buttersäure das Gegentheil, denn



Wenn also auch constitutive Einflüsse die eindeutige Bestimmung der elektrischen Spannungsreihe der Radicale aus der Dissociationsconstanten unsicher machen können, so ist doch trotz solcher Abweichungen das relative Verhältniss der Radicale zu einander aus dem reichen Schatz an Dissociationsconstanten mit solcher Wahrscheinlichkeit zu ermitteln, dass es zur Beurtheilung der Stabilitätsverhältnisse der Oxime zuverlässigen Anhalt gewährt, wie die obigen Ausführungen zeigen.

Göttingen, 26. Januar 1899.