

92. H. Ley und F. Männchen: Über Salz- und Komplexsalz-Bildung bei Amino- und Oxy-acethydroximsäuren.

[Aus den Chemischen Instituten der Universitäten Leipzig u. Münster i. W.]

(Eingegangen am 21. Februar 1913.)

Bei einer gewissen Ähnlichkeit zwischen Carbonsäuren und Hydroximsäuren: $R.(C:O)OH$ und $R.(C:NOH)OH$ hatte es ein Interesse, solche Derivate der letztgenannten Verbindungen zu untersuchen, bei denen das Auftreten typischer innerer Komplexsalze zu erwarten war. Dies war nach Analogien bei amidierten (und hydroxylierten) Hydroximsäuren vorauszusehen, die zu den Hydroximsäuren selbst in ähnlicher Beziehung stehen, wie z. B. Glycin und Glykolsäure zur Essigsäure¹⁾:

Hydroximsäuren	Carbonsäuren
$NH_2.R.C(:NOH)OH$	$NH_2.R.C:OOH$
$OH.R.C(:NOH)OH$	$OH.R.C:OOH.$

In der Tat hat eine Untersuchung der (Oxy- und) Amino-hydroximsäuren ergeben, daß diejenigen Metallverbindungen, die auf ein Mol. der Säure ein Äquivalent Metall (Kupfer, Nickel) enthalten, wie die Salze der Aminosäuren typisch innerkomplex sind. Die Anwesenheit der nicht indifferenten Oximgruppe ($:NOH$) bedingt jedoch bei der Salzbildung wesentlich kompliziertere Verhältnisse, die an der Hand von Beispielen genauer dargelegt werden sollen.

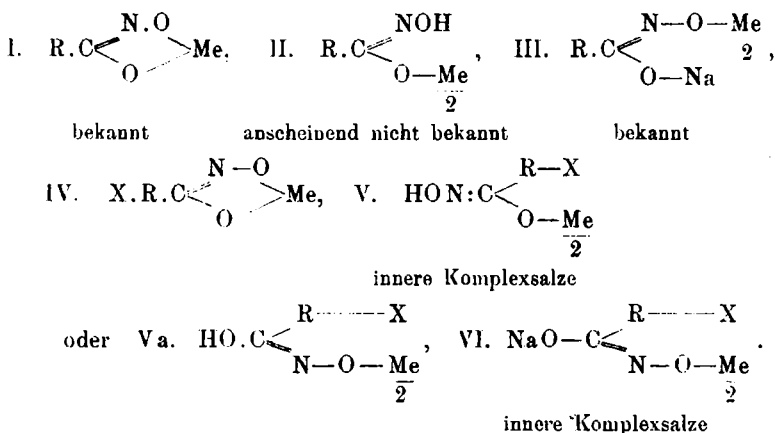
Die Amino- und Oxyacethydroximsäuren enthalten drei salzbildende Gruppen, die vom Metall teils durch Haupt-, teils durch Nebervalenzen gebunden werden können. Faßt man zum Zweck der Klassifizierung der Salze jene Hydroximsäuren als zweibasische Säuren auf, so lassen sich, wie die Beobachtungen zeigten, drei

¹⁾ Wie wir durch später mitzuteilende Messungen nachweisen konnten, bilden auch die einfacheren Oxysäuren $HO.R.COOH$ (Glykolsäure, Milchsäure) sowie die Alkoxysäuren $R'O.R.COOH$ (Äthoxyessigsäure) Cuprisalze von anomalen Eigenschaften. Diese Verbindungen sind wesentlich weniger elektrolitisch dissoziiert als die Cuprisalze der entsprechenden Säuren $R.COOH$; obwohl die substituierten Säuren stärker sind als die nicht-substituierten; auch hinsichtlich der Farbe sind Unterschiede vorhanden. Diese Tatsachen sprechen dafür, daß die genannten Salze der Oxy- und Alkoxysäuren innere Komplexsalze, d. h. innere Hydrate bzw. Alkoholate sind, bei denen die Tendenz zur Bildung normaler Salze und damit zur Ionenbildung allerdings wesentlich größer ist als bei Salzen der Aminosäuren, s. Ley, Konstitution und Farbe, Leipzig 1911, S. 195; vergl. auch Jantsch, Z. a. Ch. 1913.

Reihen von Salzen unterscheiden: 1. neutrale Salze, 2. saure (innerkomplexe) Salze, 3. komplexe Alkali-Metallsalze.

Von den Hydroximsäuren waren bis jetzt nur neutrale Salze bekannt, die auf ein Säuremolekül ein Atom eines zweiwertigen Metalles enthalten; saure Salze, die auf zwei Säuremolekeln ein Atom Schwermetall enthalten, sind noch nicht aufgefunden worden. Dagegen ist uns, wie im experimentellen Teil näher ausgeführt wird, die Darstellung eines komplexen Natrium-Kupfersalzes der Acethydroximsäure gelungen.

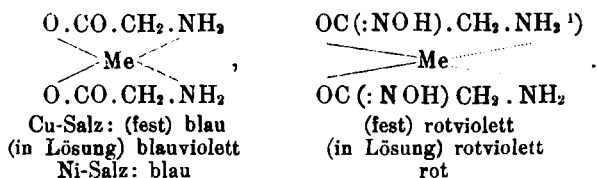
Die drei Salzreihen lassen sich bei den nicht substituierten Hydroximsäuren sowie den amidierten und hydroxylierten Säuren etwa folgendermaßen formulieren¹⁾:



1. Die neutralen Cuprisalze der nicht substituierten sowie der amidierten Hydroximsäuren weisen übereinstimmende Eigenschaften auf, in beiden Fällen bilden sich grüne, in Wasser schwer lösliche Salze von flockiger oder schleimiger Konsistenz, denen wahrscheinlich eine übereinstimmende Konstitution (vergl. I und IV obiger Tabelle) zukommt.

¹⁾ Es soll nicht behauptet werden, daß die obigen Konstitutionsformeln die einzig möglichen sind, es liegen vielmehr noch andere Möglichkeiten vor, deren Diskussion aber mit Rücksicht darauf unterbleiben kann, daß sie vorläufig nicht experimentell geprüft werden können. Bei der Formulierung der komplexen Schwermetall-Alkalimetallsalze (III und VI) gehen wir von der Voraussetzung aus, daß das Schwermetall dasjenige Wasserstoffatom der zweibasischen Säure ersetzt, das die geringste Dissoziationstendenz bekundet, vergl. die analogen Verhältnisse bei der Salz- und Komplexsalzbildung der Oxy-carbonsäuren: Ley und Erler, Z. a. Ch. 56, 401.

2. Saure Salze. Von nicht substituierten Hydroximsäuren sind diese Salze anscheinend nicht erhalten worden, dagegen gelang die Darstellung bei der Aminoacethydroximsäure: das Kupfersalz ist violett, das Nickelsalz rot. Beide Verbindungen sind zufolge ihrer charakteristischen Farbe und Krystallisationsfähigkeit zur Identifizierung der Säuren geeignet; sie sind als die Analoga der innerkomplexen Kupfer- und Nickelsalze der Aminocarbonsäuren aufzufassen:



Ob bei den Oxyhydroximsäuren derartige Salze beständig sind, konnte nicht mit Sicherheit entschieden werden, da es nicht gelang, sie in festem Zustand zu erhalten, und da die beim Versuch ihrer Darstellung beobachtete Farbänderung die Entscheidung nicht zuläßt, ob diese von den sauren Salzen oder von den jetzt näher zu charakterisierenden komplexen Alkalisalzen herrührt.

3. Die komplexen Metall-Alkalisalze sind sowohl bei den nicht substituierten wie (OH, NH₂) substituierten Hydroximsäuren aufgefunden worden. In beiden Fällen ist das Schwermetall Bestandteil eines komplexen Anions; im Falle der Amino- und Oxyhydroximsäuren deutet die abnorme Farbe der Salzlösungen noch darauf hin, daß innerhalb der anionischen Komplexe das Metall noch durch Nebenvalenzen mit bestimmten Gruppen des Anions in Verbindung steht, so daß hier gewissermaßen innere Komplexsalze höherer Ordnung vorliegen. Die Lösung des Kupfer-Natriumsalzes der Acethydroximsäure ist blau, analog den Kupfer-Alkalisalzen der Oxysäuren (Milchsäure, Weinsäure), dagegen sind die entsprechenden Salzlösungen der substituierten Hydroximsäuren rot bis violett.

	Kupfer-Alkali- salzlösung	Nickel-Alkali- salzlösung
Amino-acethydroximsäure	rot	orange
Anilino-acethydroximsäure	blauviolett	—
Mandel-hydroximsäure	violett	orange
Milch-hydroximsäure	violett	orange
Phenoxy-acethydroximsäure	blauviolett	
Acethydroximsäure	blau	

¹⁾ Auf die anderen Konstitutionsmöglichkeiten (s. die vorige Tabelle) soll später eingegangen werden.

Diese eigenartigen Farbreaktionen der Oxy- und Amino-acethydroximsäuren mit Kupfer- und Nickelsalzen in alkalischer Lösung fordern zu einem Vergleich jener Verbindungen mit dem Biuret auf, das ganz ähnliche Reaktionen mit jenen Metallsalzen liefert, und das auch mehrere Gruppen enthält, die vom Metallatom teils durch Haupt-, teils durch Nebenvalenzen gebunden werden können. Die Diskussion der verschiedenen Konstitutionsformeln der Biuretsalze soll später gegeben werden.

Experimentelles.

Amino-acethydroximsäure, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{:NOH})$.

1 Molgew. trocknes salzsaures Hydroxylamin wird in absolutem Alkohol gelöst und mit der äquivalenten Menge Natriumäthylatlösung versetzt; in der gleichen Weise wird ein Molgew. Glykokollester-Chlorhydrat in absolut alkoholischer Lösung in den freien Ester umgewandelt. Beide Lösungen werden vom ausgeschiedenen Chlornatrium abfiltriert, unter Kühlung vermischt und mit einem dritten Mol. Natriumalkoholat versetzt. Da das Natriumsalz nicht ausfiel, wurde die Lösung im Vakuum stark eingeengt und das Salz mit wasserfreiem Äther gefällt. Aus der wäßrigen Lösung dieses Salzes erhält man beim Versetzen mit Kupfersulfat ein grünes Kupfersalz, nachdem sich zuerst die Lösung tief violett gefärbt hat. Das Kupfersalz wird durch Dekantieren mit Wasser gut ausgewaschen. Zur Gewinnung der Säure wird das Salz in Wasser suspendiert, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat im Vakuum eingeengt; beim Stehen im Vakuumexsiccator erhält man meist ein dickes gelblich gefärbtes Öl, das, wenn es einmal krystallisiert, vollkommen erstarrt und sämtliche Verunreinigungen (vor allem Kochsalz) mit enthält. Es ist zweckmäßiger, die konzentrierte wäßrige Lösung der Säure mit Alkohol bis zur Trübung zu versetzen; nach einiger Zeit hat sich dann ein Teil der Säure in wasserklaren Krystallen abgesetzt.

Zur Vermeidung der großen Flüssigkeitsmengen wurde die oben angeführte Methode später dahin abgeändert, daß zunächst aus dem salzsauren Glycinester der freie Ester nach der bekannten Vorschrift¹⁾ dargestellt wurde: das weitere Verfahren war dem vorher angegebenen gleich.

Die aus der alkoholisch-wäßrigen Lösung erhaltene Säure krystallisiert in farblosen, völlig wasserklaren, in Wasser äußerst leicht löslichen Blättchen. In den übrigen Lösungsmitteln, Methylalkohol, Äthylalkohol, Benzol, Essigäther, Chloroform ist sie unlöslich, oder wenigstens schwer löslich. Der Schmelzpunkt der Säure ist unscharf und liegt bei etwa 107°; Eisenchloridlösung gibt Kirschrotfärbung.

¹⁾ s. E. Fischer, organische Präparate.

0.1593 g Sbst.: 25.8 ccm N (16°, 768 mm). — 0.0961 g Sbst.: 15.6 ccm N (16°, 766 mm).

$C_2H_5O_2N_2 \cdot 3H_2O$. Ber. N 19.44. Gef. N 19.32, 19.33.

Salze der Amino-acethydroximsäure.

a) Grünes Cuprisalz bildet sich beim Versetzen der wäßrigen Lösungen der Säure mit Cupriacetat als grünes, nicht krystallinisches, schwer lösliches Salz, das sich in konzentriertem Ammoniak mit blauer Farbe löst (normales Ammoniakat). Bei Gegenwart von freier Säure wird das Salz von verdünntem Ammoniak oder verdünnter Natronlauge mit violetter Farbe gelöst (Bildung des innerkomplexen sauren Salzes); ein Überschuß der Natronlauge hat einen Farbumschlag nach Rot zur Folge (Bildung des komplexen Alkalisalzes). Durch diese auffälligen Farbänderungen läßt sich die Bildung der verschiedenen Salztypen recht anschaulich demonstrieren.

0.1548 g Sbst.: 0.0564 g Cu_2S . — 0.0993 g Sbst.: 10.6 ccm N (14.5°, 764 mm).

$C_2H_4O_2N_2Cu \cdot 4H_2O$. Ber. Cu 28.40, N 12.50.

Gef. » 29.10, » 12.75.

b) Saures violettes Kupfersalz. Violette Lösungen, die entweder auf Zusatz von Kupferacetat zur Lösung des Natriumsalzes der Aminoacethydroximsäure oder beim Lösen des vorigen grünen Kupfersalzes in verdünntem Ammoniak oder Natronlauge erhalten werden, scheiden nach längerem Stehen schön ausgebildete, violette Krystalle ab, die starken Oberflächenglanz besitzen und pleochroitisch (blauviolett-rotviolett) sind. In heißem Wasser sind sie mit violetter Farbe, in Natronlauge mit roter löslich; wird die wäßrige Lösung mit verdünnter Säure versetzt, so scheidet sich das grüne Kupfersalz aus.

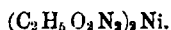
0.1076 g Sbst.: 0.0267 g Cu_2S . — 0.1464 g Sbst.: 22 ccm N (15°, 766 mm).

$(C_2H_5O_2N_2)_2Cu \cdot 4H_2O$. Ber. Cu 20.26, N 17.86.

Gef. » 19.82, » 17.95.

c) Saures rotes Nickelsalz. Dieses sehr charakteristische Salz wird in folgender Weise erhalten: zu der wäßrigen Lösung von 2 Mol. Säure und 1 Mol. Nickelacetat wird verdünnte Natronlauge oder Ammoniak gegeben; die anfangs grüne Lösung wird rotgelb und scheidet nach einiger Zeit das Salz in schönen tiefroten Krystallen ab (zur Analyse über Chlorcalcium getrocknet).

0.1044 g Sbst.: 0.0326 g NiO. — 0.1068 g Sbst.: 0.0332 g NiO. — 0.1235 g Sbst.: 0.0382 g NiO. — 0.1338 g Sbst.: 26.75 ccm N (17.5°, 763 mm). — 0.1598 g Sbst.: 0.1204 g CO_2 , 0.0595 g H_2O . — 0.1136 g Sbst.: 0.0850 g CO_2 , 0.0404 g H_2O .

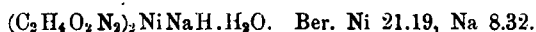


Ber. Ni 24.78, N 23.66, C 20.26, H 4.25.

Gef. » 24.52, 24.43, 24.31. » 23.58, » 20.55, 20.40, » 4.16, 3.98.

d) Komplexes gelbrotes Nickel-Natriumsalz. Die wäßrige Lösung des Natriumsalzes der Amino-acethydroximsäure wurde mit Nickelacetat und Natronlauge versetzt. Aus der gelbroten Lösung schieden sich neben einem flockigen gelben Niederschlag gelbrote Krystalle in rhombischen Tafeln aus. Letztere wurden von dem amorphen Salze mechanisch getrennt und über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.1000 g Sbst.: 0.0270 g NiO, 0.0237 g Na_2SO_4 . — 0.1211 g Sbst.: 0.0282 g Na_2SO_4 .



Ber. Ni 21.19, Na 8.32.

Gef. » 21.21, » 7.69, 7.55.

Anilino-acethydroximsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{NOH})$.

1 Mol. Anilino-essigsäure-äthylester¹⁾ wurde in Alkohol gelöst und unter Kühlung zu der alkoholischen Lösung von 1 Mol. freiem Hydroxylamin (aus Chlorhydrat + NaOC_2H_5) zugegeben. Nach Zusatz eines Mols Natriumalkoholat scheidet sich aus der Lösung nach längerem Stehen das krystallinische Natriumsalz ab. Wird die wäßrige Lösung dieses Salzes unter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so scheidet sich die meist gelblich gefärbte Säure aus; durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Essigäther erhält man sie in rein weißen Nadeln. Die Säure bildet ebenfalls ein für die Hydroximsäuren charakteristisches grünes, amorphes Cuprisalz; dieses löst sich in Natronlauge mit blauvioletter Farbe²⁾. In Wasser ist die Säure ziemlich schwer löslich, leichter in Alkohol, sie schmilzt bei 126° unter völliger Zersetzung. Zur Analyse wurde die Substanz über Schwefelsäure getrocknet.

0.0978 g Sbst.: 0.0515 g H_2O . — 0.1045 g Sbst.: 0.2193 g CO_2 , 0.0559 g H_2O .

¹⁾ B. 25, 2270 [1892].

²⁾ Die Farbverschiedenheit gegenüber dem Kupfer-Alkalisalze der aliphatischen Reihe kann nicht überraschen, denn die Bindung der Gruppen NH_2 , NHCl , einerseits und NHC_6H_5 andererseits durch Metalle (Cu) hat erhebliche Änderungen in der Lichtabsorption im Gefolge. Vergl. Ley, B. 42, 360 [1909]; Ley und Erler, Z. a. Ch. 56, 401. Eine wahrscheinliche Deutung der Farbe des Alkali-Kupfersalzes der Phenylamino-acethydroximsäure sowie der Phenoxy-acethydroximsäure ist die, daß die Bindung zwischen den Gruppen NHC_6H_5 bzw. OC_6H_5 und dem Metall durch Nebenvalezen weniger fest ist als in den anderen Fällen.

$C_6H_{10}O_2N_2$. Ber. C 57.83, H 6.03.
Gef. » 57.23, » 5.91, 5.99.

Die Säure gibt mit Eisenchlorid Kirschrotfärbung.

Phenylglykol-hydroximsäure, $C_6H_5.CH(OH).C(OH)(:NOH)$ wurde analog der vorigen Säure dargestellt; das Natriumsalz scheidet sich stets mit etwas Kochsalz verunreinigt aus; um es rein zu erhalten, wird es in Methylalkohol gelöst und mit Ligroin oder Äther bis zur Trübung versetzt. Das Salz krystallisiert in Nadeln und Warzen.

0.1544 g Sbst.: 0.0599 g Na_2SO_4 .

$C_8H_8O_3NNa$. Ber. Na 12.19. Gef. Na 12.27.

Wird die konzentrierte wäßrige Lösung des Salzes mit Essigsäure versetzt oder mit Kohlensäure behandelt, so scheidet sich die Hydroximsäure aus, die aus Alkohol in farblosen, rhombischen Blättchen vom Schmp. 132° gewonnen wird (zur Analyse über Schwefelsäure getrocknet).

0.1723 g Sbst.: 12.20 ccm N (18° , 758 mm). — 0.1505 g Sbst.: 10.90 ccm N (17.5° , 749 mm).

$C_8H_8O_3N$. Ber. N 8.39. Gef. N 8.28, 8.58.

Das grüne Cuprisalz löst sich in Natronlauge violett, das Nickel-Alkalisalz bildet rotgelbe Lösungen, die festen Salze konnten nicht isoliert werden. Die Hydroximsäure ist ziemlich unbeständig und zerfällt in Lösungen bald in Benzaldehyd (und wahrscheinlich Formhydroximsäure).

Phenoxy-acethydroximsäure, $C_6H_5O.CH_2.C(OH)(:NOH)$ wurde, vom Phenoxyessigester ausgehend, analog den vorigen Säuren dargestellt; die rohe Säure kann entweder aus heißem Wasser oder Essigester umkrystallisiert werden. Sie ist wesentlich beständiger als die vorige Hydroximsäure, farblose Blätter; Schmp. 114° .

$C_8H_8O_3N$. Ber. C 57.48, H 5.39.

Gef. » 57.17, 57.03, » 5.54, 5.55.

Eisenchlorid erzeugt in alkoholischer Lösung wie in den anderen Fällen intensive Rotfärbung. Fügt man zur Lösung des Natriumsalzes Kupferacetat und Natronlauge, so entsteht eine blauviolette Lösung, aus der sich bei Zusatz einer geringen Menge Alkohol und Äther ein krystallinisches Salz von gleicher Farbe ausscheidet, das lufttrocken analysiert wurde.

0.5552 g Sbst.: 0.0400 g H_2O . — 0.4210 g Sbst.: 0.0311 g H_2O . — 0.1959 g Sbst.: 0.0310 g Cu_2S , 0.0620 Na_2SO_4 . — 0.1917 g Sbst.: 0.0307 g Cu_2S , 0.0600 g Na_2SO_4 .



Ber. H_2O 7.57, Cu 13.37, Na 9.69,
Gef. » 7.15, 7.39, » 12.64, 12.79, » 10.01, 10.15.

Durch Wasser — schon durch Luftfeuchtigkeit — wird das Komplexsalz in das grüne Cuprisalz der Hydroximsäure zurückverwandelt.

Natriumsalz der Milchhydroximsäure,
 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{C}(\text{OH})(\text{NOH})$.

Aus der alkoholischen Lösung von je einem Mol Hydroxylamin, Milchsäureäthylester und Natriumäthylat scheidet sich nach einiger Zeit das milchhydroximsaure Natrium in Krusten und Warzen ab.

0.1386 g Sbst.: 0.0789 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{NNa}$. Ber. Na 18.12. Gef. Na 18.46.

Der etwas zu hohe Wert des Natriums erklärt sich aus einer geringen Verunreinigung des Salzes mit Kochsalz. Die Versuche, das Salz umzukristallisieren, mißglückten wegen seiner leichten Zersetzlichkeit in Aldehydammoniak und Natriumcarbonat; das Auftreten dieser Spaltungsprodukte erklärt sich wahrscheinlich durch intermediäre Bildung von Formhydroximsäure²⁾. Die Lösung des Natriumsalzes zeigt dieselben Reaktionen wie die Mandelhydroximsäure.

Komplexes Kupfer-Alkalisalz der Acethydroximsäure.

Die wäßrige Lösung der nach Miolati³⁾ dargestellten Acethydroximsäure wurde mit Kupferacetat und Natronlauge versetzt. Nach einigen Tagen erhält man aus der blauen Lösung ein gleichfarbiges Salz in schönen Krystallen.

0.2643 g Sbst.: 0.0866 g H_2O . — 0.1235 g Sbst.: 0.0402 g H_2O . —
0.1833 g Sbst.: 0.0369 g Cu_2S , 0.0664 g Na_2SO_4 .

$(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3\text{N})_2\text{CuNa}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 33.02, Cu 16.65, Na 12.07.
Gef. » 32.77, 32.55, » 16.08, » 11.75.

Das Salz wird durch Wasser sehr leicht in das bekannte grüne Kupfersalz der Acethydroximsäure umgesetzt.

Eine ausführliche spektroskopische Untersuchung der Salze ist in Angriff genommen.

¹⁾ Das Salz enthielt wahrscheinlich noch eine geringe Menge von phenoxyacethydroximsaurem Natrium.

²⁾ Vergl. hierzu Biddle, A. 310, 1 [1900].

³⁾ B. 25, 700 [1892].