

**371. J. Houben und H. Kauffmann: Über Chlor-glyoxime,
Oxim-Derivate des Oxalylchlorids und Oxalsäure-halbchlorids
und über Cyan-formyl-chloridoxim.**

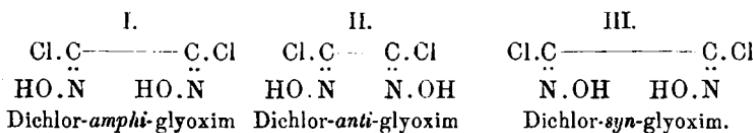
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 15. August 1913.)

Während das Chlorid der Oxalsäure von Fauconnier¹⁾ und hauptsächlich von Staudinger²⁾ untersucht und von diesem Forscher ebenso wie das Oxalylbromid³⁾ zuerst rein dargestellt worden ist, ist das Halb-chlorid und -bromid der genannten Säure, welche Verbindungen aus verschiedenen Gründen besonders interessant sein müßten, bis jetzt noch unbekannt.

Bestimmte, mit derartigen Halbbalogeniden beabsichtigte Versuche waren die Veranlassung, uns zunächst mit ihren vermutlich weniger empfindlichen Oxim- und Dioxim-Abkömmlingen zu beschäftigen.

Zunächst versuchten wir die Darstellung des Dioxim-Derivats des Oxalylchlorids und gingen dazu von dem von Nägeli⁴⁾ entdeckten und von Hantzsch⁵⁾ eingehend untersuchten Chlor-glyoxim aus. Während das Chlor-glyoxim nach Hantzsch⁶⁾ in vier verschiedenen Konfigurationen auftreten kann, ist das Dichlor-glyoxim nur in drei Formen denkbar:



Durch vorsichtige Chlorierung der salzsauren Lösung unter Eis-Kochsalz-Kühlung gelang es uns, sowohl das Chlor-*amphi*- wie das Chlor-*anti*-glyoxim — ersteres ist das von Nägeli aus Chloral und Hydroxylamin erhaltene, letzteres das von Hantzsch durch Umlagerung daraus gewonnene Isomere⁷⁾ — in ein und dasselbe Dichlor-

¹⁾ A. Fauconnier, C. r. 114, 122 [1892]; B. 25, Ref. 110 [1892]; C. 1892, I, 378.

²⁾ H. Staudinger, B. 41, 3558 [1908]; C. 1907, I, 307; H. Staudinger und H. Stockmann, B. 42, 3485 [1909]; H. Staudinger, B. 42, 3966 [1909]; B. 45, 1594 [1912]; man vergleiche H. Staudinger und E. Ott, B. 41, 2208 [1908] (Malonsäure-halbchloride und -anhydride) sowie H. Staudinger und E. Anthes, B. 46, 1417 [1913].

³⁾ H. Staudinger und E. Anthes, B. 46, 1426 [1913].

⁴⁾ E. Nägeli, B. 16, 499 [1883].

⁵⁾ A. Hantzsch, B. 25, 705 [1892].

⁶⁾ A. Hantzsch, B. 25, 707 [1892].

⁷⁾ A. Hantzsch, B. 25, 709 [1892].

glyoxim überzuführen. Am glattesten und zunächst auch mit besserer Ausbeute verlief die Chlorierung des Chlor-anti-glyoxims, und es ist nach unseren Beobachtungen nicht zu zweifeln, daß bei der Chlorierung sich zunächst unter dem Einflusse der Salzsäure aus dem Chlor-amphi-glyoxim die anti-Form bildet. Dementsprechend dürfte der von uns erhaltenen Dichlor-Verbindung die Konfiguration eines Dichlor-anti-glyoxims (Formel II) zukommen.

Wir fanden denn auch, daß die Angabe von Hantzsch¹⁾, durch wäßrige Säuren werde das Chlor-amphi-glyoxim nicht in die anti-Form umgewandelt, wenigstens insofern nicht zutrifft, als rauchende Salzsäure diesen Übergang glatt und leicht in wenigen Minuten bewirkt. Dieser Befund legt es nahe, auch der verdünnten Salzsäure, wenn gleichzeitig durch die Chlorierung ein Eingriff in die Molekel des Chlor-amphi-glyoxims stattfindet, eine umlagernde Kraft in dem bezeichneten Sinne zuzuschreiben, in Übereinstimmung mit dem oben erwähnten experimentellen Befund, wonach aus Chlor-anti-glyoxim dasselbe Dichlor-glyoxim erhalten wird wie aus Chlor-amphi-glyoxim.

Demgemäß lernten wir später die Chlorierung auch des Chlor-amphi-glyoxims so zu leiten, daß eine rasche Umlagerung in die anti-Form und daher eine ebenso glatte und reichliche Bildung von Chlorglyoxim eintrat wie wenn vom Chlor-anti-glyoxim ausgegangen wurde.

Vom Chlor-glyoxim gingen wir auch aus, um zum Oxim des Oxalsäure-halbchlorids, also der Chlor-oximido-essigsäure, Cl.C(:N.OH).COOH, zu gelangen.

Sowohl von der Chlor- wie von der Brom-oximido-essigsäure ist der Äthylester bereits durch Jovitschitsch²⁾ bekannt. Der Schritt vom Ester zur Säure erschien uns jedoch ähnlich schwierig wie etwa der, von dem bekannten Oxalestersäurechlorid zu dem ganz unbekannten Halbchlorid der Oxalsäure. Wir schlugen deshalb zunächst einen Umweg über das Chlor-oximido-acetonitril, Cl.C(:NOH).CN, ein.

Dieses Nitril hat schon Hantzsch³⁾ zu gewinnen versucht, um zu einer Bestätigung der von ihm für die beiden Chlorglyoxime abgeleiteten Konfigurationsformeln zu gelangen. Wir haben sowohl vom Chlor-amphi- wie vom Chlor-anti-glyoxim aus zum Chlor-oximido-acetonitril kommen können, und zwar mit Hilfe ätherischen Thionylchlorids. Da also die Nitrilbildung mit dem Auftreten von Chlorwasserstoff verbunden ist, dieser aber nach Hantzsch in äthe-

¹⁾ A. Hantzsch, B. 25, 709 [1892].

²⁾ M. Jovitschitsch, B. 28, 1217 [1895]: 39, 784, 786 [1906].

³⁾ A. Hantzsch, B. 25, 712 [1892].

rischer Lösung Umlagerung des Chlor-*amphi*- in Chlor-*anti*-glyoxim bewirkt, sollte sowohl aus der *amphi*- wie aus der *anti*-Verbindung dasselbe Nitril der Konfiguration IV,

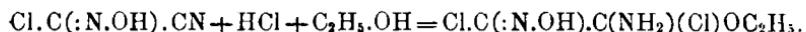


entstehen. Tatsächlich erhielten wir indessen aus beiden Formen ein Produkt, das seinem chemischen Verhalten nach ein Gemenge beider Konfigurationen (IV und V) zu sein scheint, von denen die eine — gegen Wasser wenig empfindliche — in weit überwiegender Menge, die andre — mit Wasser zersetzbare — Form in geringerer auftritt. Es muß vorläufig dahingestellt bleiben, ob die von uns zur Reinigung des Reaktionsproduktes vorgenommene Vakuumdestillation einen partiellen Übergang der einen Konfiguration in die andre veranlaßt. Doch scheint dies der Fall zu sein. Denn hat man das Gemisch durch wiederholte Behandlung mit Wasser von der wasserempfindlichen Form befreit, so tritt diese nach der Destillation immer wieder in recht merkbarer Menge auf. Es kommen aber auch andre als Konfigurations-Verbältnisse für die Erklärung in Betracht.

Auch die von Hantzsch¹⁾ angestrebte Überführung des Chlor-*anti*-glyoxim-diacetats in Chlor-acetoximido-acetonitril ist uns gelungen. Merkmale des Vorliegens zweier Konfigurationen fanden wir hier nicht.

Das Chlor-oximido-acetonitril direkt zur entsprechenden Säure zu verseifen, mißglückte. Löst man es mit Hilfe von wenig Äther in rauchender Salzsäure auf — alkalische Mittel zersetzen sofort —, so bildet sich beim Stehen der Lösung fast quantitativ das entsprechende Amid, Cl.C(:N.OH).CO.NH₂.

Dagegen läßt sich das Nitril mit absolutem Alkohol und Chlorwasserstoff quantitativ in den zugehörigen Chlor-amino-äther — so bezeichnen wir mit Stieglitz²⁾ die sogenannten »Imino-äther-chlorhydrate« — überführen:



Dieser Chlor-amino-äther löst sich gut in rauchender Salzsäure auf und wird durch sie bei längerem Stehen zur Chlor-oximido-essigsäure verseift:

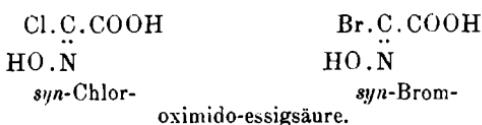


Nachdem wir uns mit den Eigenschaften der Chlor-oximido-essigsäure vertraut gemacht hatten, konnten wir sie dann mit Hilfe eines

¹⁾ A. Hantzsch, B. 25, 712 [1892].

²⁾ J. Stieglitz, Am. 21, 101 [1898]; C. 1899, I, 737; vergl. auch H. N. Mac Coy, Am. 21, 111 [1898].

besonderen Verseifungsverfahrens direkt von dem Jovitschitsch'schen Ester aus gewinnen, und dasselbe Verseifungsverfahren bewährte sich auch, um die noch weit sensiblere und durch Wasser unter augenblicklichem Aufsieden sofort zersetzte Brom-oximido-essigsäure, über die in einer folgenden Mitteilung berichtet werden soll, in schönen Krystallen und beliebiger Menge darzustellen. Sowohl die Chlor- wie die Brom-oximido-essigsäure möchten wir für der *syn*-Form entsprechend konfiguriert halten:



Beide Säuren zeigen interessante Reaktionen, die weiter untersucht werden. Mit Wasser liefert die gebromte Säure nicht etwa Oxalsäure, sondern sie zerfällt glatt in Bromwasserstoff, Kohlensäure und Knallsäure,



so daß man sich auf diese Weise bequem und rasch Knallsäurelösungen bereiten kann, zumal die Brom-oximido-essigsäure leicht und schnell in großen Mengen zu gewinnen ist.

Besonderes Interesse besitzen für uns die Chloride und Bromide der beiden genannten Säuren, denen wir, wie auch dem Dibrom-glyoxim mit Hilfe von Zink, Magnesium und Quecksilber das Halogen zu entziehen beabsichtigen. Hier haben wir bereits verschiedene, recht einladende Beobachtungen gemacht.

Experimentelles.

Chlor-amphi-glyoxim

wurde nach der Hantzsch'schen Vorschrift¹⁾ mit etwa 40% der theoretischen Ausbeute gewonnen. Die angegebenen Eigenschaften konnten bestätigt werden. Aus dem *Chlor-amphi-glyoxim* läßt sich auf einfacher Weise als angegeben das *Chlor-anti-glyoxim* bereiten:

Umwandlung von *Chlor-amphi-* in *Chlor-anti-glyoxim*.

4 g *Chlor-amphi-glyoxim* vom Schmp. 114° werden in 30 ccm rauchender Salzsäure gelöst, was ziemlich rasch vorstatten geht. Aus der Lösung fällt bald *Chlor-anti-glyoxim* in fast quantitativer Ausbeute heraus. Es schmilzt im Capillarrohr bei 161°.

¹⁾ B. 25, 708 [1892].

Umwandlung von Chlor-anti-glyoxim in Oximido-essigsäure.

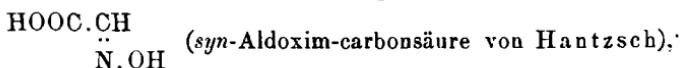
Läßt man das Chlor-anti-glyoxim, anstatt es von der Salzsäure, aus der es herausgefallen ist, zu trennen, mit derselben in Berührung, so löst es sich langsam auf, z. B. beim Stehen über Nacht. Aus der Lösung scheidet sich reichlich Hydroxylamin-chlorhydrat ab. Man filtriert ab und dampft das Filtrat auf dem Wasserbade ein. Es hinterbleibt ein Öl, das mehrmals mit heißem Benzol ausgezogen wird. Beim Erkalten scheidet die Benzollösung die Oximidoessigsäure in schönen Krystallen aus, die scharf getrocknet im Capillarrohr bei 137—138° schmelzen und die in der Literatur¹⁾ angegebenen Eigenchaften besitzen.

0.1306 g Sbst.: 0.1282 g CO₂, 0.0430 g H₂O.

C₂H₃O₃N. Ber. C 26.95, H 3.39.

Gef. » 26.77, » 3.68.

Natürlich kann man auch vom Chlor-amphi-glyoxim auf dieselbe Weise direkt zur Oximido-essigsäure gelangen. In Anbetracht des Umstandes, daß dabei zunächst stets Chlor-anti-glyoxim entsteht, wird man der so gewonnenen Säure die Konfiguration



zuschreiben, wenn man nicht mit einer bei der Verseifung eintretenden Rückwärts-Umlagerung rechnen will, wozu kein Anlaß vorzuliegen scheint.

Die Oximido-essigsäure ist Gegenstand weiterer Untersuchung namentlich bezüglich ihrer Zersetzung-Erscheinungen und ihres Verhaltens bei der Vakuum-Destillation.

Amino-glyoxim-diacetat (Di-acetoximido-äthylamin),
 $\text{H}_2\text{N.C(:N.O.CO.CH}_3\text{).CH:N.O.CO.CH}_3$.

Während Chlor-amphi-, namentlich aber Chlor-anti-glyoxim gegen Alkalien empfindlich sind, läßt sich das Diacetat des letztgenannten mit Ammoniak gut zu dem noch unbekannten Aminoglyoximdiacetat umsetzen, wobei vermutlich Konfigurations-Änderung eintritt²⁾.

Man löst das Chlor-anti-glyoxim-diacetat in Essigäther und leitet trocknes, gasförmiges Ammoniak in die Lösung, filtriert nach einiger Zeit vom ausgeschiedenen Salmiak ab und gibt Ligroin zum Filtrat, wodurch ein gelbes

¹⁾ C. Cramer, B. 25, 713 [1892].

²⁾ Man vergleiche die unter der Einwirkung von Alkalien erfolgende Umwandlung von Chlor-anti- in Chlor-amphi-glyoxim: Hantzsch, B. 25, 710 [1892].

Öl ausfällt, das, von der Mutterflüssigkeit getrennt, im Vakuumexsiccator erstarrt. Es ist ein Gemisch von Aminoglyoxim und seiner *O*-Diacetylverbindung. Letztere wird mit heißem Chloroform extrahiert und bleibt beim Verdunsten des Lösungsmittels im Exsiccator als weiße Nadeln zurück, die mit Äther gewaschen bei 73–76° (im Capillarrohr) schmelzen. Aus Chloroform umkristallisiert schmilzt die Verbindung bei 70–72° zu einer klaren Flüssigkeit, die auch unzersetzt destilliert.

0.1831 g Sbst.: 26.6 ccm N (25°, 759 mm).

$C_6H_9O_4N_3$. Ber. N 22.50 Gef. N 22.33.

Der nach der Extraktion mit Chloroform verbleibende Rückstand läßt sich aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol umkristallisieren und erweist sich dann als Monoaminoglyoxim. Dieses wie auch die mit Essigsäureanhydrid daraus gewinnbare *O,N*-Diacetylverbindung verhielten sich genau entsprechend den Angaben Steinkopf und Bohrmanns¹⁾.

Dichlor-*anti*-glyoxim (Dioxim des Oxalylechlorids),
 $Cl.C(:N.OH)C(:N.OH).Cl$.

Chlor-*amphi*-glyoxim wird in möglichst wenig verdünnter Salzsäure unter gelindem Erwärmen gelöst und in die Lösung unter guter Eis-Kochsalz-Kühlung Chlor eingeleitet. Hierbei scheidet sich leicht Chlorglyoxim aus, was vermieden werden muß. Nach längerem Einleiten fällt allmählich — unter intermediärer Blaugrünfärbung — ein flockiger Niederschlag aus, der, abfiltriert und aus Wasser umkristallisiert, bei raschem Erhitzen im Capillarrohr den Zersetzungspunkt 221° zeigt. Die Verbindung krystallisiert auch aus Toluol und zeigt dann den Zersetzungspunkt 212°. Im Vakuum läßt sie sich sublimieren. Zusammensetzung und Eigenschaften zeigen, daß das Dichlorglyoxim vorliegt.

0.2176 g Sbst.: 0.1225 g CO₂, 0.0235 g H₂O. — 0.1708 g Sbst.: 26.4 ccm N (18°, 762 mm). — 0.1983 g Sbst.: 0.3605 g AgCl.

$C_2H_2O_2N_2Cl_2$. Ber. C 15.29, H 1.28, N 17.89, Cl 45.16.
 Gef. » 15.35, » 1.20, » 17.90, » 44.95.

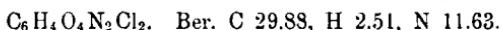
Das Dichlor-glyoxim ist leicht löslich in heißem Wasser und heißem Toluol, in Alkohol, Äther, Eisessig und Aceton, schwer löslich in Petroläther, Ligroin, Chloroform und Benzol. Gegen Säuren, selbst gegen konzentrierte Schwefelsäure recht beständig, ist es gegenüber Alkalien noch weitaus empfindlicher als das Chlor-*amphi*-glyoxim. Es reagiert mit alkoholischer Cyankaliumlösung. Beim Erwärmen mit Ferrichloridlösung gibt es rotbraune Färbung.

¹⁾ B. 40, 1639 [1907].

Dichlor-glyoxim-diacetat, Cl.C(:N.O.CO.CH₃).C(:N.O.CO.CH₃).Cl.

Dichlor-glyoxim wird mit der fünffachen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid eine halbe Stunde am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten scheiden sich schöne Krystalle des Diacetats ab, die, unlöslich in Wasser und Äther, von Chloroform aufgenommen werden und sich aus Alkohol gut umkristallisieren lassen. Die Verbindung zeigt im Capillarrohr den Schmp. 162—163°.

0.1487 g Sbst.: 0.1635 g CO₂, 0.0356 g H₂O. — 0.1828 g Sbst.: 18 ccm N (20°, 761 mm). — 0.1841 g Sbst.: 18.2 ccm N (19°, 757.5 mm).



Gef. » 29.99, » 2.67, » 11.33, 11.28.

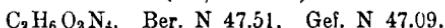
Das Diacetat hat anscheinend einheitliche Konfiguration, vermutlich die des Ausgangsmaterials.

Einwirkung von Ammoniak auf Dichlor-glyoxim-diacetat.

Noch weit empfindlicher gegen Alkalien als die beiden Chlor-glyoxime ist das Dichlor-glyoxim. Sein Diacetat aber lässt sich ganz gut sowohl mit flüssigem wie in Lösung mit gasförmigem Ammoniak umsetzen. Ein Diamino-glyoxim-diacetat ließ sich hierbei indessen bis jetzt nicht fassen. Sonder es entstand Dioximido-äthylen-diamin (Oxalen-di-amidoxim).

Man leitet trocknes Ammoniakgas in eine Essigesterlösung des Dichlor-glyoxim-diacetats, filtriert von dem rasch ausfallenden Salmiak ab und leitet dann noch so lange ein, bis sich Krystalle abscheiden. Diese Krystalle stimmen im Schmelzpunkt und andren Eigenschaften mit den von E. Fischer¹⁾, Tiemann²⁾ und Zinkeisen³⁾ für Oxalen-diamidoxim angegebenen überein, haben auch nach der Analyse die geforderte Zusammensetzung.

0.0755 g Sbst.: 30.7 ccm N (18°, 762 mm).



Dagegen verhielt sich das Produkt gegenüber Essigsäureanhydrid sowie gegenüber Benzoylchlorid nicht wie das bekannte. Löst man es z. B. in Essigsäureanhydrid unter Erwärmen, so fällt zwar beim Erkalten eine Diacetylverbindung aus. Diese schmilzt aber im Capillarrohr nicht entsprechend der Angabe Zinkeisens⁴⁾ bei 184°, sondern bei 206°, wenn man sie aus Wasser umkristallisiert, und bei 212°, wenn Chloroform zur Krystallisation diente. Die Analyse stimmt auf ein Diacetyl-oxalen-diamidoxim:

¹⁾ E. Fischer, B. 22, 1931 [1889]. ²⁾ F. Tiemann, B. 22, 1936 [1889].

³⁾ W. Zinkeisen, B. 22, 2946 [1889].

⁴⁾ W. Zinkeisen, B. 22, 2949 [1889].

0.1092 g Sbst.: 25.9 ccm N (18°, 764.5 mm).

$C_6H_{10}O_4N_4$. Ber. N 27.77. Gef. N 27.56.

Das von Zinkeisen aus Oxalendiamidoxim durch längeres Erhitzen mit Essigsäureanhydrid gewonnene Oxalen-diazoxim-diäthenyl konnte nicht erhalten werden.

Mit Benzoylchlorid endlich wurde weder ein Dibenzoylderivat noch ein Oxalen-diazoxim-dibenzenyl erhalten.

Hier scheint wohl die Konfiguration einen entscheidenden Einfluß auszuüben und demgemäß bei dem bekannten Oxalendiamidoxim und dem von uns hergestellten ein Unterschied räumlicher Art zu bestehen.

**Chlor-oximido-acetonitril (Cyan-formyl-chloridoxim),
Cl.C(:N.OH)CN.**

10 g Chlor-*amphi*-glyoxim werden mit 25 ccm Thionylchlorid übergossen und mit soviel absolutem Äther versetzt, daß sich alles löst. Nachdem die anfangs heftige Reaktion nachgelassen hat, dampft man auf dem Dampfbade die Hauptmenge des Äthers und Thionylchlorids ab und unterbricht das Abdampfen sofort, wenn Dunkelfärbung auftritt. Man destilliert den Rückstand nunmehr im Vakuum mittels eines Säbelkorbens. Bei 14 mm und 72° geht eine wasserklare Flüssigkeit über, die zu schönen, farblosen Krystallen erstarrt. Da im Kolbenrückstand erhebliche Mengen Nitril zurückgehalten werden, destilliert man bis zu einer Badtemperatur von 100° und jetzt am besten bei ganz niedrigem Vakuum (0.5 mm). Erhitzt man höher oder auch nur längere Zeit auf 100°, so kann explosionsartige Zersetzung eintreten.

Man kann auch, nachdem der größte Teil des Thionylchlorids abgedampft ist, mit heißem Ligroin das Nitril extrahieren. Beim Abkühlen der Ligroinlösung scheidet es sich dann oft in Krystallen, oft aber auch, wenn noch viel Thionylchlorid vorhanden war, ölig aus, weshalb die Destillation, obzwar umständlicher, vorzuziehen ist.

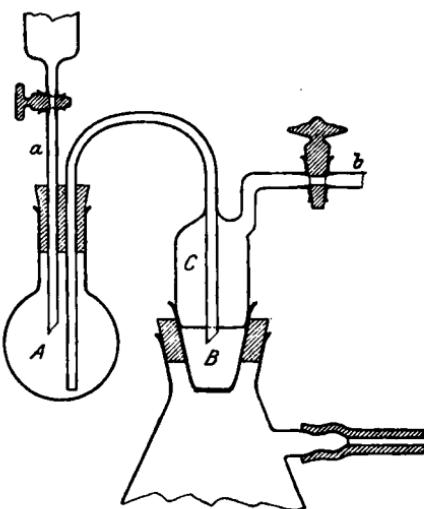
Die bei der Destillation erhaltenen Krystalle lassen sich sehr leicht und schön aus Petroläther umkristallisieren. Das Absaugen der umkristallisierten Verbindung, die ungemein hygrokopisch ist und teilweise sogar von Wasser zersetzt wird, hat unter Abschluß aller Feuchtigkeit zu geschehen, zumal das Nitril wegen seiner großen Flüchtigkeit im Vakuum-Exsiccator nicht getrocknet oder von Petroläther befreit werden kann. Wir benutzten dazu einen von uns konstruierten Apparat, der gleichzeitig gestattete, das Nitril mit getrockneter Luft von Mutterlauge zu befreien (s. Abbildung S. 2829). Ausbeute 50—60 % der Theorie.

Der Schmelzpunkt läßt sich ebenfalls nur unter geeigneten Vorsichtsmaßregeln bestimmen und liegt bei 55—56° (Thermometer in der schmelzenden Substanz).

0.2468 g Sbst.: 0.2054 g CO₂, 0.0282 g H₂O. — 0.1775 g Sbst.: 41.1 ccm N (17°, 755 mm). — 0.1420 g Sbst.: 0.1934 g AgCl.

C₂HON₂Cl. Ber. C 22.96, H 0.96, N 26.86, Cl 33.91.
Gef. • 22.70, » 1.27, » 26.68, » 33.69.

Das Chlor-oximido-acetonitril hat einen betäubenden, zu Tränen reizenden Geruch, starke Ätzwirkung und erzeugt auf der Schleimhaut sofort Blasen. Es krystallisiert in monoklinen Prismen und Tafeln, die leicht löslich in Wasser, Äther, Alkohol, Chloroform und Toluol, aus Benzol, Ligroin und Petroläther gut umkrystallisiert werden können. Alkalien zersetzen es unter Gelbfärbung. Seine ätherische Lösung reagiert nicht mit Natrium, seine alkoholische anscheinend nicht mit Cyankalium. Mit Ferrichloridlösung gibt es keine Färbung. Erwärmst man aber seine wässrige Lösung einige Sekunden, so entsteht mit Eisenchlorid eine intensiv violette Färbung.



(Die Substanz wird im Kolben A umkrystallisiert und samt Mutterlauge mittels des aufgeschliffenen Aufsatzes C in den gläsernen, mit einem gehärteten Filter versehenen Gooch-Tiegel B gesaugt. Man kann nun sowohl durch a Waschflüssigkeit als durch b trockne Luft und dergl. zur Substanz treten lassen, also dieselbe sowohl waschen wie trocknen).

Einwirkung von Wasser auf Chlor-oximido-acetonitril.

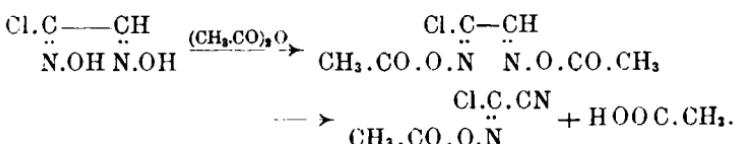
Löst man das Nitril in Wasser, so tritt schon nach kurzer Zeit neben mineralsaurer Reaktion ein voluminöser, flockiger, weißer Niederschlag auf, dessen Menge nach einiger Zeit nicht mehr zunimmt. Filtriert man ab und lässt das Filtrat weiter stehen, so kommt nur noch schwache Fällung oder Trübung zustande. Die Hauptmenge des Nitrils bleibt unverändert und lässt sich durch mehrmaliges Ausäthern zurückgewinnen. Destilliert man das Zurückgewonnene im Vakuum und löst das Destillat — Krystalle ganz von den angegebenen Eigenschaften — wieder in Wasser, so tritt in annähernd gleicher Menge wie zuerst wieder der weiße Niederschlag auf. Ein Gesichtspunkt zur Erklärung dieses Verhaltens ist in der Einleitung angedeutet.

Der weiße Niederschlag läßt sich aus verdünntem Aceton zu Nadelchen krystallisieren und erweist sich als halogenfrei, aber überaus stickstoffhaltig. Beim Erwärmen im Capillarrohr explodiert er bei 250—260° unter Entwicklung intensiv violetten Lichtes mit großer Brisanz. Erwärmst man auch nur ganz geringe, nach Milligrammen zu bemessende Mengen im Reagensglase, so wird dieses bei der Explosion zertrümmert. Nimmt man die Erwärmung im 12 mm-Vakuum vor, so erfolgt die Decrepitation schon bei 120° und ist mit gleich starker Lichtentwicklung verbunden. Es hat den Anschein, als erfolge die Zersetzung bei der Destillationstemperatur unabhängig von deren absoluter Höhe.

Diese Substanz wird eingehend untersucht. Erst nach Abschluß der Untersuchung beabsichtigen wir Näheres darüber mitzuteilen. Doch deuten unsere Beobachtungen und die Analysen bereits auf eine Verbindung von der Zusammensetzung eines Dioximido-oxallylcyanids, NC.C(:N.OH).C(:N.OH).CN, hin, welches wir anderseits aus Dichlor- bzw. Dibrom-glyoxim mit Cyankalium oder -silber zu synthetisieren beabsichtigen.

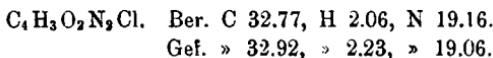
Chlor-oximido-acetonitril-acetat, Cl.C(:N.O.CO.CH₃).CN.

Beim Erhitzen im Vakuum gehen Chlor-*amphi*- wie Chlor-*anti*-glyoxim-diacetat, ebenso das Chlor-*anti*-glyoxim-mono-acetat unzersetzt über. Erhitzt man aber das am leichtesten zugängliche *anti*-Diacetat unter gewöhnlichem Druck, so tritt unter Essigsäure-Abspaltung von selbst Reaktion ein, und es destilliert mit Essigsäure und unverändertem Diacetat das Acetat des Chlor-oximido-acetonitrils über. Man kann auch, ohne das *anti*-Diacetat zu isolieren, direkt vom Chlor-*amphi*-glyoxim ausgehen und so mit einer Ausbeute von 40 % der Theorie zu dem erwähnten Acetat gelangen:



5 g Chlor-*amphi*-glyoxim werden in 10 g Essigsäureanhydrid gelöst und mit der freien Flamme der größte Teil des Anhydrids abdestilliert. Sobald eine erkennbare Reaktion einsetzt, entfernt man die Wärmequelle. Die Temperatur steigt von selbst bis über 200°, und es geht ein Destillat über, das in einem Claisenschen Destillationskolben aufgefangen und wiederholter Fraktionierung unterzogen wird. Unter 13 mm geht bei 74—75° die analysenreine Substanz als wasserklare Flüssigkeit über, deren Geruch zugleich an Chlor-oximido-acetonitril und Essigsäure erinnert.

0.4456 g Sbst.: 0.5379 g CO₂, 0.0821 g H₂O. — 0.2262 g Sbst.: 38 ccm N (19°, 752 mm Hg von 18°).

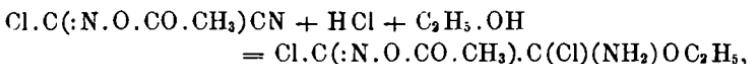


Das Acetat ist löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Essigäther, Chloroform und Benzol, unlöslich in kaltem Wasser.

In längerer Berührung mit rauchender Salzsäure bildet es unter Abspaltung des Acetylrestes das unten beschriebene Chlor-oximido-acetamid, Cl.C(:N.OH).CO.NH₂.

Leitet man Ammoniak in die essigätherische Lösung, so scheidet sich bald unter Gelbfärbung Salmiak ab. Gegen kalte Sodalösung einigermaßen beständig, löst sich das Acetat beim Erwärmen damit rasch unter Gelbfärbung auf. Schüttelt man es längere Zeit mit einer Lösung des Doppelten der äquimolekularen Soda menge und äthert das nicht in Reaktion getretene Acetat aus, so lässt sich nach dem Ansäuern der Sodalösung mit Äther ein gelbes, chlorfreies Öl extrahieren, das weiter untersucht wird.

Leitet man trocknen Chlorwasserstoff in die mit einem Äquivalent absoluten Alkohols versetzte ätherische Lösung des Acetats, so erhält man nicht den entsprechenden Chlor-amino-äther, wie er nach der Gleichung:



vielleicht zu erwarten wäre, sondern es fällt Salmiak aus unter Bildung von Chlor-oximido-acetamid. Da zu einer solchen Reaktion Wasser nötig ist, neigen wir zur Annahme, ein Teil des Alkohols sei in Chloräthyl übergegangen, und lassen es dahingestellt, ob dieses auf direktem Wege, oder auf dem des spontanen Zerfalles zunächst vielleicht entstandenen Chlor-amino-äthers geschehen ist. Die gleichzeitige Bildung von Salmiak und von Amid zeigt jedenfalls zwei verschiedene Umwandlungen der Nitrilgruppe an¹⁾.

¹⁾ W. Steinkopf, B. 40, 1644 [1907], hat eine ähnliche Beobachtung beim Trichlor-acetonitril gemacht: Einerseits Bildung von Chlorammonium, andererseits von Trichlor-acetamid (bei der Behandlung mit Chlorwasserstoff und Methylalkohol). Es dürfte interessant sein, den Mechanismus der sich hier abspielenden Reaktionen aufzuklären. Übrigens ist es mir nicht gelungen, die Steinkopfsche Angabe, Trichlor acetonitril gehe bei 5-stündigem Kochen mit Methylalkohol ohne Chlorwasserstoff in den Iminoäther über, zu bestätigen. Vielmehr erhielt ich das Nitril so gut wie quantitativ zurück.

Houben,

Chlor-oximido-acetamid, Cl.C(:N.OH).CO.NH₂.

Chlor-oximido-acetonitril wird in ganz wenig Äther gelöst und mit überschüssiger, rauchender Salzsäure versetzt. Man läßt 12 Stunden stehen, verdünnt mit sehr wenig Wasser, bis eine genügende Ausschüttelung mit Äther möglich ist und äthert mehrere Male aus. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers bleibt das Amid in fast quantitativer Ausbeute zurück. Es krystallisiert gut aus Wasser in wohl ausgebildeten, spießartigen Formen, die leicht in Alkohol, weniger leicht in Äther, fast gar nicht in Ligroin löslich sind, aus Benzol aber — wenn auch weniger gut als aus Wasser — umkrystallisiert werden können. Aus Wasser umkrystallisiert und scharf im Vakuum getrocknet, schmolz die Verbindung im Capillarrohr bei 162°, aus Benzol krystallisiert bei 166°, beide Male unter Zersetzung.

0.1604 g Sbst.: 0.1172 g CO₂, 0.0393 g H₂O. — 0.1602 g Sbst.: 32.2 ccm N (20°, 753 mm Hg von 18°). — 0.1619 g Sbst.: 0.1883 g AgCl.

C₂H₃O₂N₂Cl. Ber. C 19.59, H 2.47, N 22.91, Cl 28.95.
Gef. • 19.93, • 2.74, » 22.77, » 28.77.

Wie im Schmelzpunkt und der prozentischen Zusammensetzung, ist die Substanz auch im äußerem Verhalten dem isomeren Chlor-anti-glyoxim so ähnlich, daß nach einem scharfen Unterscheidungsmerkmal gesucht wurde. Ein solches fand sich bei der Acetylierung. Während das Chlor-anti-glyoxim beim Kochen mit Essigsäureanhydrid sofort quantitativ in das Diacetat übergeht, krystallisiert nach dem Erkalten der Essigsäureanhydrid-Lösung des Amids bei Zugabe von Äther sofort das

Acetoximido-chlor-acetamid, Cl.C(:N.O.CO.CH₃).CO.NH₂, in fast reinem Zustande aus. Es ist in Äther fast unlöslich und unterscheidet sich dadurch und durch den nach dem Umkrystallisieren aus Benzol zu 134° gefundenen Schmelzpunkt (Capillarrohr) auch vom Monoacetat des Chlorglyoxims (Schmp. 163°). Es krystallisiert auch aus Alkohol. Da die Analyse zu wenig Stickstoff, aber zuviel Kohlenstoff ergab, scheint immerhin etwas einer Diacetylverbindung beigemischt, deren Bildung in Anbetracht der in der Verbindung vorhandenen Aminogruppe eigentlich vorauszusehen ist. Dem Zweck der Unterscheidung des Amids vom Chlorglyoxim genügte aber das Beobachtete, so daß wir uns mit der Reindarstellung der Acetylverbindung nicht weiter aufhielten.

0.1388 g Sbst.: 0.1593 g CO₂, 0.0342 g H₂O. — 0.1528 g Sbst.: 22 ccm N (20°, 760 mm). — 0.1613 g Sbst.: 23.3 ccm N (20°, 757 mm Hg von 18°).

C₄H₅O₃N₂Cl. Ber. C 29.18, H 3.06, N 17.06.
Gef. • 30.12, • 2.75, • 16.49, 16.48.

Chlor-oximido-acetimino-methyläther-hydrochlorid,
Cl.C(:N.OH)C(Cl)(NH₂).OCH₃.

In die absolut-ätherische, mit der äquimolekularen Menge absoluten Methylalkohols versetzte Lösung von reinem Chlor-oximido-acetonitril wird die äquimolekulare Menge absoluten Chlorwasserstoffs eingeleitet (Eiskühlung). Man läßt die Flüssigkeit in gut verschlossener Stöpselflasche stehen, worauf sich bald reichlich Krystalle absetzen. Nach einigen Tagen ist die Reaktion beendet. Man saugt ab, wäscht die Krystalle mit absolutem Äther und gewinnt in quantitativer Ausbeute analysenreinen Chloraminoäther. Dieser ist löslich in Wasser und Alkohol (unter Zersetzung), in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln aber unlöslich und schmilzt im Capillarrohr bei 161°.

0.1792 g Sbst.: 25 ccm N (20°, 767 mm). — 0.1593 g Sbst.: 0.1200 g CO₂, 0.0524 g H₂O.

C₃H₆O₂N₂Cl₂. Ber. C 20.81, H 3.49, N 16.23.
 Gef. • 20.54, » 3.68, » 16.13.

Chlor-oximido-acetimino-äthyläther-hydrochlorid,
Cl.C(:NOH).C(Cl)(NH₂).OC₂H₅.

Man stellt den Äther analog dem Methyläther dar und gewinnt ihn noch glatter und schneller als diesen in einer Reinheit und Ausbeute, die nichts zu wünschen übrig lassen.

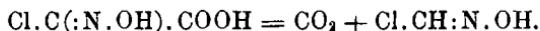
0.2120 g Sbst.: 27.6 ccm N (20°, 764 mm Hg von 19°). — 0.1895 g Sbst.: 0.2887 g Ag Cl.

C₄H₈O₂N₂Cl₂. Ber. N 15.01, Cl 37.92.
 Gef. • 14.99, » 37.67.

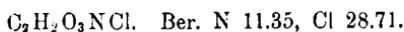
Die Substanz verhält sich den Lösungsmitteln gegenüber fast ganz wie das niedrigere Homologe. In der Capillare erhitzt, schmilzt sie bei langsamter Temperatursteigerung bei 155°, bei rascher um 164°.

Verseifung des Chlor-oximido-acetimino-äthylesters zu
Chlor-oximido-essigsäure, Cl.C(:N.OH).COOH.

6 g des Chloraminoäthers werden mit 80 ccm rauchender Salzsäure aufgelöst — die Auflösung kann eventuell durch ganz gelindes Erwärmern unterstützt werden — und 12 Stunden stehen gelassen. Dann wird mit wenig Wasser versetzt und mehrere Male ausgeäthert, der Äther getrocknet und verdampft. Der Rückstand, 4 g Rohprodukt, wird zweimal aus Benzol umkristallisiert und so in schönen Kräckchen erhalten, die nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure im Capillarrohr bei 125° unter Zersetzung schmelzen. Die reine und getrocknete Säure ist einigermaßen luftbeständig. Längere Einwirkung ungetrockneter Luft veranlaßt jedoch Zersetzung unter Abspaltung von Kohlendioxyd:



0.1535 g Sbst.: 15.3 ccm N (20°, 763 mm Hg von 18°). — 0.1990 g Sbst.:
0.2331 g AgCl.



Gef. » 11.46, » 28.97.

Außer der Chlor-oximido-essigsäure entsteht bei der Verseifung des Chloraminoäthers noch Chlor-oximido-essigester, offenbar als Vorstufe. Dieser findet sich in den benzolischen Mutterlaugnen, kann durch deren Eindampfen gewonnen werden und schmilzt nach dem Umkristallisieren bei 80°, wie von Jovitschitsch angegeben.

Nachdem sich die Stabilität der Chlor-oximido-essigsäure gegenüber rauchender Salzsäure herausgestellt hatte, gingen wir daran, den Chlor-oximido-essigester direkt zur freien Säure zu verseifen.

Darstellung des Chlor-oximido-essigesters.

Um rasch größere Mengen Chlor-oximido-essigester zu gewinnen, wurde das von Jovitschitsch angegebene Verfahren folgendermaßen abgeändert:

100 g Acetessigester werden in 300 ccm 50-prozentiger Schwefelsäure gelöst und unter Eiskühlung langsam die konzentrierte wäßrige Lösung der äquimolekularen Menge Natriumnitrit zugegeben; der abgeschiedene Iso-nitroso-acetessigester wird im Scheidetrichter abgetrennt und in einem Rundkolben mit der äquimolekularen Menge Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.17 durchgeschüttelt. Manchmal dauert es stundenlang, ehe eine Reaktion eintritt. Durch Zugabe einiger Körnchen Natriumnitrit bringt man sie sofort in Gang. Die Temperatur steigt rasch, darf aber 60—70° nicht überschreiten, wofür man eventuell durch kurzes Einstellen des Kolbens in Wasser zu sorgen hat. Ist Abkühlung eingetreten und die Reaktion beendet, trennt man die abgeschiedene Essigester-nitrolsäure-Schicht im Scheidetrichter vom übrigen. Arbeitet man nun mit größeren Mengen der Säure, so kann diese nicht erst getrocknet und abgepreßt werden, wie es Jovitschitsch vorschreibt, sondern muß sofort verarbeitet werden. Man versetzt sie daher sofort mit überschüssiger, rauchender Salzsäure, gibt etwas Äther zur Förderung der Lösung hinzu — um nicht zuviel Salzsäure zu benötigen — und leitet unter Eiskühlung bis zur Sättigung absoluten Chlorwasserstoff ein. Nun wird die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur auf der Maschine 2 Stunden geschüttelt, wobei große Mengen nitroser Gase entwickelt werden, für deren ungehinderten Abzug aus der Flasche Sorge getragen werden muß. Jetzt wird mit Wasser verdünnt, zweimal ausgeäthert, der mit Natriumsulfat entwässerte Auszug konzentriert und der Rückstand aus Ligroin umkristallisiert. Etwa noch vorhandene Nitrolsäure zersetzt sich hierbei, und es werden so aus 100 g Acetessigester 40 g Oximido-chlor-essigester in wenigen Stunden gewonnen.

Verseifung des Chlor-oximidoesters zur freien Säure.

Zur Verseifung des Esters benutzten wir den Umstand, daß sich rauchende, mit etwas Äther versetzte Salzsäure stundenlang im Sieden

erhalten läßt, ohne von ihrer Stärke Wesentliches einzubüßen. Letzteres ist aus dem Grunde wichtig, weil in verdünnterer Salzsäure die Chlor-oximido-essigsäure, namentlich in der Wärme, nicht so haltbar ist. Da der Äther sich in der rauchenden Salzsäure auflöst, erhält man ein homogenes Verseifungsmittel von niedrigem Siedepunkt, so daß man unter der Zersetzungstemperatur auch sehr sensibler Körper bleiben kann, anderseits aber, zumal die Glaskolben ungemein wenig abgenutzt oder gefährdet werden, auch sehr lange Einwirkungsduauer vorzusehen in der Lage ist.

40 g Ester werden im Rundkolben mit eingeschliffenem Rückflußkübler mit 200 ccm rauchender Salzsäure und sodann unter Kühlung langsam mit 120 ccm Äther versetzt, wobei vollständige Lösung eintritt. Man läßt nun 5—6 Stunden am Rückflußkübler sieden, wobei die Temperatur sich zwischen 40 und 50° hält und nur äußerst wenig Chlorwasserstoff entweicht. Nach dem Erkalten wird 5—6-mal mit viel Äther ausgeschüttelt, ohne Wasser zuzusetzen, die vereinigten Auszüge mit Natriumsulfat getrocknet und konzentriert, der verbleibende Rückstand jetzt im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure erst scharf getrocknet, dann zweimal mit siedendem Benzol ausgezogen. Hierbei geht aller unveränderter Ester ins Benzol, worin er leicht löslich ist, während beim Erkalten die Chlor-oximido-essigsäure in ganz kleinen farblosen Nadelchen ausfällt. Die ausgefallene Säure ist schon fast rein. Analysenrein erhält man sie durch portionsweises Umkristallisieren aus viel Benzol, wobei langes Kochen zu vermeiden ist und namentlich einen etwa ungelöst bleibenden Anteil der Säure zum Teil zersetzt. Das Umkristallisierte wird mit Petroläther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute an fast reiner, zweimal mit Benzol extrahierter Säure beträgt 60—70% der theoretischen. Ist noch Ester unverseift geblieben, so kann er durch Eindampfen der benzolischen Mutterlaugen zurückgewonnen werden.

Die so gewonnene Chlor-oximido-essigsäure stimmte in allen Eigenschaften mit der aus dem Chloraminoäther gewonnenen überein und schmolz im Capillarrohr unter Zersetzung bei 125°.

0.1498 g Subst.: 0.1058 g CO₂, 0.0198 g H₂O.

C₂H₂O₃NCl. Ber. C 19.44, H 1.63.

Gef. » 19.26, » 1.48.

Die Säure ist leicht löslich in Wasser, Äther, Alkohol, heißem Benzol, so gut wie unlöslich in kaltem Benzol, Ligroin und Petroläther. Sie besitzt stark sauren, adstringierenden, daneben aber süßen Geschmack. Mit Eisenchlorid gibt sie nach dem Erwärmen ihrer wässrigen Lösung tiefdunkelrote Färbung, was vielleicht für einen partiellen Ersatz des Halogens gegen Hydroxyl spricht. Mit Sodalösung tritt unter Gelbfärbung und blausäure-artigem Geruch Zersetzung ein.