

317. A. Hantzsch und A. Miolati: Zur Bildung innerer Anhydride aus Ketoximsäuren.

(Eingegangen am 29. Juni.)

Wie wiederholt bemerkert wurde, ist bei allen Oximen von der Constitution $C_nH_{2n+1}\cdot CNOH\cdot R$ die Configuration $C_nH_{2n+1}\cdot \overset{\text{C}}{\underset{\text{N}}{\text{C}}}R\cdot \overset{\text{N}}{\underset{\text{OH}}{\text{O}}}$

stabil oder sogar einzig existenzfähig. Das Alkoholradical besitzt — nach der gewöhnlichen Ausdrucksweise — von allen anderen Radicalen die geringste Anziehung zum Oximhydroxyl und begünstigt daher bei geeigneter Constitution dieses anderen Radicales R die intramolekulare Zersetzung bzw. Ausscheidung von Wasser: von den Synaldoximen liefern nur die alkylirten $C_nH_{2n+1}\cdot \overset{\text{C}}{\underset{\text{N}}{\text{C}}}H$ durch Essig-
 $\overset{\text{N}}{\underset{\text{OH}}{\text{O}}}$

anhydrid nahezu spontan Nitrile; von den β -Ketoximsäuren $R\cdot CNOH\cdot CH_2\cdot COOH$ erzeugt das Methylderivat ein beständigeres Oxazolon, $R\cdot \overset{\text{C}}{\underset{\text{N}}{\text{C}}}CH_2\cdot CO$, als das Phenyl derivat; von den Verbindungen der Formel

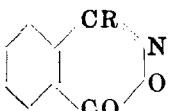
$R\cdot CNOH\cdot CH_2\cdot CO\cdot R$ gehen, wie Claisen zeigte, nur diejenigen in Oxazole über, in welchen R ein Alkoholradical (bzw. einen Kohlenwasserstoffrest) bedeutet, d. h. es sind umgekehrt Oxazolringe von der Form $R\cdot \overset{\text{C}}{\underset{\text{N}}{\text{C}}}C\cdot C$ stabil, wenn $R = C_nH_{2n+1}$ bzw. C_xH_y ,

aber labil, oder gar nicht existenzfähig, wenn $R = H$. Ein neues Beispiel für diese Erscheinung liegt nach V. Meyer's Untersuchung

bei dem von ihm als Indoxazenen $C_6H_4\begin{array}{c} \diagup \text{CH} \\ \diagdown \end{array} N$ bezeichneten Ring vor,

welcher nach der von den verschiedensten Seiten adoptirten Nomenclatur bereits vorher »Benzoxazol« genannt worden ist.

Die von uns ausgeführten Bestimmungen der Geschwindigkeit, mit welcher die inneren Anhydride gewisser γ -Ketoximsäuren von der

Formel  durch Alkali aufgespalten werden, haben

den Einfluss der Kohlenwasserstoffradicale auf die Beständigkeit dergleicher Ringe in demselben Sinne quantitativ feststellen können¹⁾.

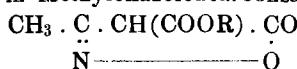
Die erwähnte Wirkung der Alkoholradicale ist indess, wie eigentlich selbstverständlich, nicht absolut d. i. nicht unter allen Umständen vorhanden, sondern relativ, d. i. von der Stellung in der Molekel in

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie 11, 737, 1793.

hohem Grade abhängig. Die Alkyle bzw. Kohlenwasserstoffreste wirken als Ringschützer bzw. Ringerzeuger eben nur, wenn sie direct mit der Ketoximgruppe verbunden sind; in anderer Stellung können sie die Ringschliessung ungünstig beeinflussen, ja sogar völlig verhindern.

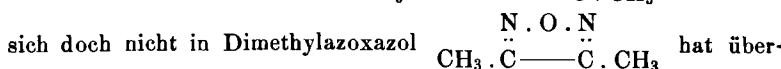
So haben wir gefunden, dass während aus Benzoylessigäther und Hydroxylamin unter allen Umständen nur Phenyloxazolon $C_6H_5 \cdot C \cdot CH_2 \cdot CO$ entsteht, aus Aethylbenzoylessigäther stets nur die offene Oximidosäure $C_6H_5 \cdot CNOH \cdot CH(C_2H_5) \cdot COOH$ erzeugt wird, die sich bisher nicht zum äthylirten Phenyloxazolon hat anhydriieren lassen. Desgleichen, während Acetessigester direkt in Methyl-oxazolon übergeführt wird, entstehen nach Wallach¹⁾ sowie nach W. H. Perkin²⁾ aus disubstituirten Acet- und Benzoylessigäthern ebenfalls die offenen Oximidosäuren. Die Kohlenwasserstoffradicale wirken also, an ein dem Carboxyl benachbartes Kohlenstoffatom der β -Ketoximsäuren gebunden, gerade umgekehrt wie in den obigen Fällen; sie erschweren oder verhindern die intramolekulare Anhydrisirung.

Diese Abhängigkeit des Einflusses von der Stellung ist nicht einmal auf die Alkyle beschränkt; sie zeigt sich in gleicher Weise, wenn R = COOR. Denn das von uns aus Acetmalonsureather erhaltene Oxim besitzt die Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{CNOH} \cdot \text{CH} < \begin{matrix} \text{COOR} \\ \text{COOH} \end{matrix}$, und geht nicht durch Wasserverlust in Methyloxazoloncarbonsureather



über.

Im Zusammenhang mit diesen Erscheinungen dürfte wohl auch die uns anfangs befremdende Thatsache stehen, dass das Dimethylglyoxim $\text{CH}_3 \cdot \text{CNOH} \cdot \text{CNOH} \cdot \text{CH}_3$, obgleich ihm jedenfalls die Configuration eines Synglyoxims $\begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{OH} \quad \text{HO} \cdot \text{N} \\ || \qquad \qquad || \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \quad \text{---} \quad \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ zukommt,



führen lassen. Denn obwohl es ein Synglyoxim ist, befindet sich in ihm doch jedes Oximhydroxyl zu dem ihm nicht benachbarten Methyle in β -Stellung; es enthält wie die obigen nicht anhydrisirbaren Monoxime die Gruppe .CNOH.C(C_xH_y), so dass die beiden Methyle auch hier die Ringbildung, bezw. die intramolekulare Abspaltung von Wasser erschweren werden.

¹⁾ Ann. d. Chem. 248, 166.

²⁾ Chem. Soc. 1891, 869.

Oxim der Aethylbenzoylessigsäure $C_6H_5 \cdot CNOH \cdot CH(C_2H_5)$. COOH wurde aus dem rohen Ester durch Oximirung in concentrirt alkalischer, mit etwas Alkohol versetzter Lösung unter geringem Erwärmen erhalten, und durch Fällen des durch Mineralsäure isolirten Productes vermittelst Kohlensäure aus Natronlösung gereinigt. Bildet kleine weisse Krystalle vom Schmp. 89—90°, löst sich als offene Säure im Gegensatz zu den Oxazolonen schon in der Kälte in Carbonaten auf und wird weder durch Essiganhydrid noch durch concentrirte Schwefelsäure verändert, bezw. anhydrisirt.

Analyse: Ber. Procente: N 6.76.

Gef. » » 6.65.

Oxim der Acetmalonäthersäure $CH_3 \cdot CNOH \cdot CH < \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ COOH \end{matrix}$ entsteht durch anhaltendes Kochen des Acetmalonsäureäthers mit Hydroxylaminchlorhydrat in wässrig-alkoholischer Lösung; das Oxim krySTALLisiert beim Erkalten, wird durch Lösen in verdünntem Alkohol gereinigt, und bildet weisse Nadelchen vom Schmp. 148°.

Analyse: Ber. Procente: N 7.4.

Gef. » » 7.5.

Die Aethersäure konnte weder anhydrisirt, noch zur Dicarbonsäure verseift werden. Nur in einem Falle wurden aus ihrer alkalischen Lösung beim vorsichtigen Ansäuern im ätherischen Auszuge Spuren einer gegen 110° schmelzenden festen Substanz erhalten; sie scheint sich unter Abspaltung von Kohlendioxyd äusserst leicht vollständig zu zersetzen.

Ebenso wenig konnte die Aethersäure durch Verlust nur eines Carboxyls in Methyloxazolon übergeführt werden, was namentlich deshalb erwünscht gewesen wäre, weil man alsdann aus den Homologen des Acetmalonsäureäthers die bisher noch unbekannten Homologen des Methyloxazolons hätte gewinnen und auch an diesen die Wirkung der Alkyde auf die Aufspaltungsgeschwindigkeit hätte untersuchen können.

Diese kurze Notiz sollte nur deshalb schon jetzt veröffentlicht werden, weil danach für die Oxime ganz analoge Erscheinungen constatirt sind, wie sie auch von anderer Seite, besonders von C. Bischoff bei anderen Körperklassen beobachtet worden sind, dass nämlich der Einfluss der Radicale auf intramolekulare Reactionen in hohem Grade von ihrer Stellung abhängig ist.

Die genaue Untersuchung dieser Verhältnisse wird von dem Einen von uns (Miolati) fortgeführt.

Würzburg und Rom, im Juni 1893.