

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

(Eingegangen am 29. Juni.)

Wie wiederholt bemerkt wurde, ist bei allen Oximen von der Constitution $C_nH_{2n+1} \cdot CNOH$. R die Configuration $C_nH_{2n+1} \cdot \overset{\cdot\cdot}{C} \cdot R$

$\overset{\cdot\cdot}{N} \cdot OH$

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 intramoleculare Zersetzung bezw. Ausscheidung von Wasser: von den Synaldoximen liefern nur die alkylirten $C_nH_{2n+1} \cdot \overset{\cdot\cdot}{C} \cdot H$ durch Essig-

$\overset{\cdot\cdot}{N} \cdot OH$


anhydrid nahezu spontan Nitrile; von den β -Ketoximsäuren $R \cdot CNOH \cdot CH_2 \cdot COOH$ erzeugt das Methylderivat ein beständigeres Oxazolon, $R \cdot \overset{\cdot\cdot}{C} \cdot CH_2 \cdot CO$

$N \text{---} \overset{\cdot\cdot}{O}$

, als das Phenylderivat; 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 (bezw. einen Kohlenwasserstoffrest) bedeutet, d. h. es sind umgekehrt Oxazolringe von der Form $R \cdot \overset{\cdot\cdot}{C} \cdot \overset{\cdot\cdot}{C} \cdot \overset{\cdot\cdot}{C}$ stabil, wenn $R = C_nH_{2n+1}$ bezw. C_xH_y ,

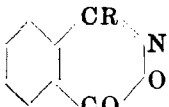
$N \text{---} O$

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 Indoxazen C_6H_4  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

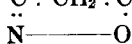
den Einfluss der Kohlenwasserstoffradicale auf die Beständigkeit derartiger Ringe in demselben Sinne quantitativ feststellen können¹⁾.

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.

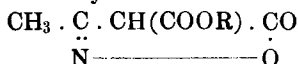
hohem Grade abhängig. Die Alkyle bezw. Kohlenwasserstoffreste wirken als Ringschützer bezw. Ringerzeuger eben nur, wenn sie direct mit der Ketoximgruppe verbunden sind; in anderer Stellung können sie die Ringschliessung ungünstig beeinflussen, ja sogar völlig verhindern.

So haben wir gefunden, dass während aus Benzoylessigäther und Hydroxylamin unter allen Umständen nur Phenylloxazon $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$ entsteht, aus Aethylbenzoylessigäther stets nur



die offene Oximidosäure $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CNOH} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOH}$ erzeugt wird, die sich bisher nicht zum äthylirten Phenylloxazon hat anhydri- siren lassen. Desgleichen, während Acetessigester direct in Methyloxazon übergeführt wird, entstehen nach Wallach ¹⁾ sowie nach W. H. Perkin ²⁾ aus disubstituirten Acet- und Benzoylessigäthern ebenfalls die offenen Oximidosäuren. Die Kohlenwasserstoff- radicale wirken also, an ein dem Carboxyl benachbartes Kohlenstoffatom der β -Ketoximsäuren gebunden, gerade umgekehrt wie in den obigen Fällen; sie erschweren oder verhindern die intramoleculare Anhydri- sierung.

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



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 Con-
figuration eines Synglyoxims $\begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{OH} \quad \text{HO} \cdot \text{N} \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \text{-----} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ zukommt,

sich doch nicht in Dimethylazoxazol $\begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \text{-----} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ hat über-

führen lassen. Denn obwohl es ein Synglyoxim ist, befindet sich in ihm doch jedes Oximhydroxyl zu dem ihm nicht benachbarten Methyl in β -Stellung; es enthält wie die obigen nicht anhydri- siren- baren Monoxime die Gruppe $\cdot \text{CNOH} \cdot \text{C}(\text{C}_x\text{H}_y)$, so dass die beiden Methyle auch hier die Ringbildung, bezw. die intramoleculare Abspaltung von Wasser erschweren werden.

¹⁾ Ann. d. Chem. 248, 166.

²⁾ Chem. Soc. 1891, 869.

Oxim der Aethylbenzoylessigsäure $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CNOH}\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{COOH}$ wurde aus dem rohen Ester durch Oximirung in concentrirt alkalischer, mit etwas Alkohol versetzter Lösung unter gelindem Erwärmen erhalten, und durch Fällen des durch Mineralsäure isolirten Productes mittelst Kohlensäure aus Natronlösung gereinigt. Bildet kleine weisse Krystalle vom Schmp. $89-90^\circ$, 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 $\text{CH}_3\cdot\text{CNOH}\cdot\text{CH}<\begin{smallmatrix} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ entsteht durch anhaltendes Kochen des Acetmalonsäureäthers mit Hydroxylaminchlorhydrat in wässrig-alkoholischer Lösung; das Oxim krystallisirt 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 Methyloxazon 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 Alkyle 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 intramoleculare 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.