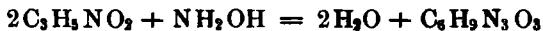


234. Roland Scholl: Ueber eine Bildungsweise von Isoxazolinderivaten aus Ketoaldehyden und Isonitrosoketonen.

(Eingegangen am 24. Mai.)

Bei der Darstellung von Methylglyoxim aus Isonitrosoaceton und salzsaurem Hydroxylamin fand ich vor mehreren Jahren als Nebenproduct einen Körper von der Zusammensetzung $C_6H_9N_3O_3$, der sich durch seine Schwer- oder Nicht-Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln leicht von Methylglyoxim unterscheiden liess¹⁾. Seine Entstehung aus Isonitrosoaceton und Hydroxylamin konnte durch die Gleichung



ausgedrückt werden.

Seitdem sind durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Isonitrosoketone oder nach ähnlichen Verfahren eine ganze Reihe von Körpern erhalten worden, die gewissermaassen die abnormen, an Stelle oder neben den erwarteten Glyoximen entstehenden Reactionsproducte darstellen, alle die Gruppe N_3O_3 enthalten und ihre Zusammengehörigkeit auch durch die Aehnlichkeit ihrer physikalischen Eigenschaften bekunden. Sie sind alle schwer, meist unlöslich in Wasser und den organischen Lösungsmitteln, bilden dagegen mit Alkalien und Säuren mehr oder minder leicht lösliche Salze und zersetzen sich beim Erhitzen unter plötzlicher Gasentwicklung.

Soviel mir bekannt, gehören hierher die folgenden, nach aufsteigendem Molekulargewicht geordneten Substanzen:

1. $C_4H_5N_3O_3$ aus Glyoxal²⁾.
2. $C_5H_9N_3O_3$ aus Isonitrosoaceton³⁾.
3. $C_8H_{13}N_3O_3$ aus Acetessigaldehyd⁴⁾.
4. $C_{16}H_{13}N_3O_3$ aus Phenylglyoxal⁵⁾ oder Isonitrosoacetophenon³⁾.
5. $C_{18}H_{17}N_3O_3$ aus Benzoylessigaldehyd⁴⁾.
6. $C_{20}H_{17}O_4 \cdot N_3O_3$ aus Isonitrosohomoacetopiperon⁶⁾.

Abgesehen von einigen salzsauren Salzen sind von keinem dieser Körper nähere Derivate oder Abbauprodukte bekannt geworden, die über die noch räthselhafte Constitution der Verbindungen Licht verbreitet hätten. Ich habe daher, was in der folgenden Abhandlung mitgetheilt werden soll, zusammen mit Hrn. Dr. M. Baumann zwei Vertreter der-Körperklasse, von den Formeln $C_6H_9N_3O_3$ und $C_{16}H_{13}N_3O_3$

¹⁾ Diese Berichte 23, 3578.

²⁾ Miolati, diese Berichte 28, Ref. 620.

³⁾ Scholl, diese Berichte 23, 3580.

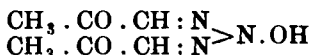
⁴⁾ Claisen, diese Berichte 24, 137 u. 139.

⁵⁾ Müller und v. Pechmann, diese Berichte 22, 2560.

⁶⁾ Angeli, Gazz. chim. Ital. 12 (2), 465.

experimentell bearbeitet, und wir haben namentlich von der erstgenannten Verbindung eine grössere Reihe von näheren Abkömmlingen erhalten.

Ueber die Constitution des Körpers $C_6H_9N_3O_3$ hat vor Kurzem Jovitschitsch¹⁾ eine Vermuthung ausgesprochen, wonach ihm die Formel



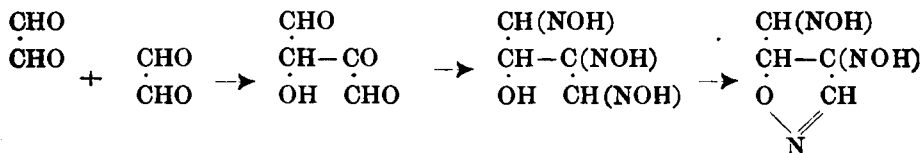
zukommen sollte. Dieser Formel widerspricht aber die Thatsache, dass der Körper durch Hydroxylamin nicht weiter oximirt werden kann, und sie wird als unhaltbar erkannt bei dem Versuche, sie mit den von uns erhaltenen experimentellen Ergebnissen in Einklang zu bringen (vgl. die tabellarische Uebersicht der folgenden Abhandlung).

Betrachten wir zunächst die unter 1., 2. und 4. angeführten Substanzen. Diese leiten sich ab von den Verbindungen

1. $H(CO \cdot CHO)$
2. $CH_3(CO \cdot CH : NOH)$
4. $C_6H_5(CO \cdot CH : NOH)$ oder $C_6H_5(CO \cdot CHO)$,

deren wesentlicher Unterschied in den ausserhalb der Klammern stehenden Atomen oder Atomgruppen H , CH_3 , C_6H_5 beruht, während die umklammerten Ausdrücke leicht in einander überführbar sind. Da diese 4 Muttersubstanzen bei der Einwirkung salzsauren Hydroxylamins unter Zusammentritt je zweier Molekeln analoge Producte liefern, so können die nicht umklammerten Reste H , CH_3 , C_6H_5 an der Reaction keinen Antheil haben, sondern müssen in den entstandenen Producten in unveränderter Form enthalten sein. An der Reaction theilhaftig ist daher nur die einwerthige Gruppe $-CO \cdot CHO$, vor oder nach der Oximierung.

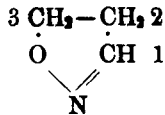
Am einfachsten liegen die Verhältnisse bei der sich vom Glyoxal ableitenden Verbindung $C_4H_5N_3O_3$. Als einzig discutirbar ergibt sich hier ein Reactionsverlauf, der unter Aldolcondensation zweier Molekeln zur Formel eines Isoxazolderivates führt, wobei es gleichgültig ist, ob man die Condensation der theilweisen Oximierung vorangehen lässt oder nicht²⁾:



¹⁾ Diese Berichte 28, 2673.

²⁾ Vgl. Miolati, Reale Accademia dei Lincei 4, 390.

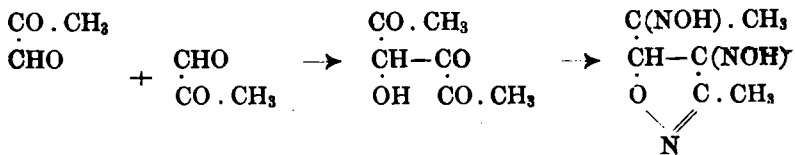
Das erhaltene Endproduct $C_4H_5N_3O_3$ ist als Derivat des Isoxazolins:



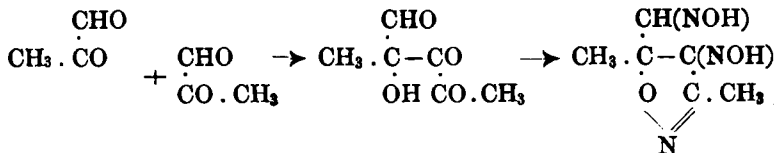
zu bezeichnen als 3-Oxidomethyl-2-isoxazolinoxim.

Betrachtet man nun statt des Glyoxals sein nächstes Homologes, das Methylglyoxal, so ergeben sich für den Reactionsverlauf zwei Möglichkeiten, nämlich:

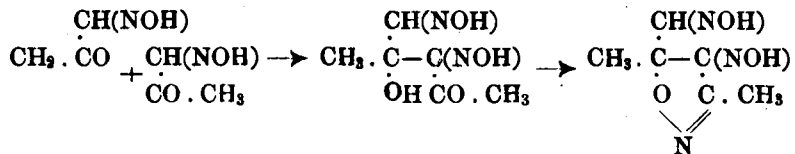
1. Der Eintritt der Condensation erfolgt zwischen zwei Aldehydgruppen:



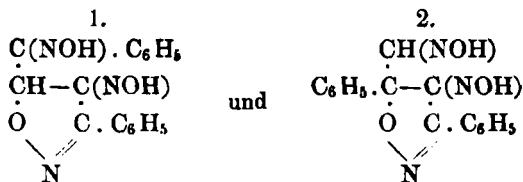
2. Die Condensation tritt ein zwischen einer Aldehyd- und einer Keton-Gruppe:



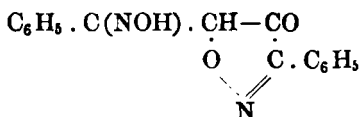
Beide Endproducte hätten die Zusammensetzung $C_6H_9N_3O_3$. Welche Constitutionsformel dem aus Isonitrosoaceton und salzsaurem Hydroxylamin dargestellten Körper $C_6H_9N_3O_3$ entspricht, kann nicht ohne weiteres entschieden werden. Nach der ersten Formulierung würde seine Bildung in gleicher Weise erfolgen, wie die der aus Glyoxal entstehenden Verbindung $C_4H_5N_3O_3$, dafür müsste aber eine der Condensation vorausgehende Spaltung des Isonitrosoacetons, soweit es nicht als Methylglyoxim gewonnen wird, in Methylglyoxal und Hydroxylamin durch die bei der Bildung des Methylglyoxims entstehende freie Salzsäure angenommen werden. Für die 2. Formulierung wäre diese Annahme unnöthig, da zwei Mol. Isonitrosoaceton sich direct in folgender Weise condensiren könnten:



Für den in der Zusammenstellung unter 4) angeführten Körper $C_{16}H_{13}N_3O_3$ aus Phenylglyoxal oder Isonitrosoacetophenon waren gleichfalls 2 verschiedene Formeln denkbar, nämlich:



Nun sind vor einigen Jahren Söderbaum u. Abenius¹⁾ durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Benzoylformoin $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$ zu einer Verbindung $C_{16}H_{12}N_3O_3$ gelangt, der sie die Ketonformel



gaben, und die als Muttersubstanz des unter 1. formulirten Ketoxims $C_{16}H_{13}N_3O_3$ hätte betrachtet werden können. Den Genannten war es nicht gelungen, die Oximierung ihres Monoximketons weiter zu führen, was zugleich die Constitutionsfrage der vorliegenden Körper entschieden hätte.

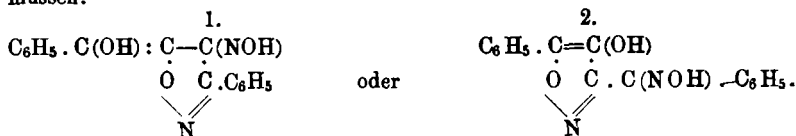
Die von uns angestellten Versuche haben die von Söderbaum und Abenius erkannte Grenze der Oximirbarkeit gleichfalls nicht überschreiten können²⁾.

¹⁾ Diese Berichte 25, 3471.

²⁾ Dieser Befund entspricht der später von Abenius (diese Berichte 27, 710) gemachten Beobachtung, dass das Benzoylformoin garnicht nach der ursprünglich angenommenen Triketonformel



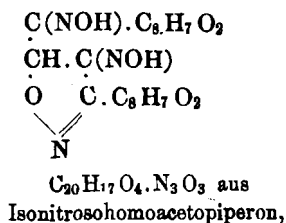
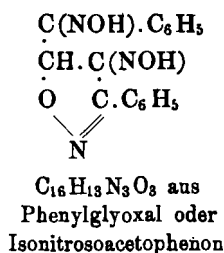
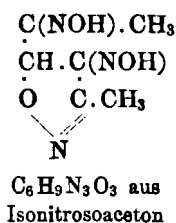
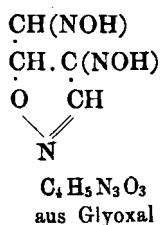
sondern tautomerer als $C_6H_5 \cdot C(OH) = C(OH) \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$ reagirt. Der Verbindung $C_{16}H_{12}N_3O_3$ würde also garnicht die von Söderbaum und Abenius angegebene, sondern eine der folgenden Formeln zukommen müssen:



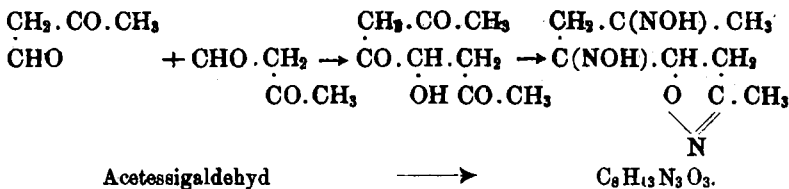
Da eine Verbindung von der Formel 1 vermuthlich eine grössere Neigung zur Umwandlung in die Ketonform und damit zur Oximirbarkeit haben würde, als eine nach der Formel 2 gebaute Substanz, so wird man dem Körper $C_{16}H_{12}N_3O_3$ die Formel 2 zuschreiben dürfen, weil dadurch seine Unfähigkeit erklärt würde, weiter oximirt zu werden.

Auch auf anderm Wege konnte ein Beweis für die eine oder andere Formel der Körper $C_6H_9N_3O_3$ und $C_{16}H_{13}N_3O_3$ bisher nicht erbracht worden. Die directe Condensation der Isonitrosoketone zwischen einer Keton- und einer Aldoxim- oder Aldehyd-Gruppe erscheint vielleicht als der einfachere Vorgang. Trotzdem wird man wohl in der vorliegenden Frage dem Analogieschlusse die Entscheidung überlassen müssen, dass nämlich die Reaction bei allen Homologen des Glyoxals und den entsprechenden Isonitrosoketonen, sowie bei den 1.3-Ketoaldehyden wie beim Glyoxal selbst durch Condensation zwischen 2 Aldehydgruppen verlaufe. Die dann nöthig werdende Annahme einer der Condensation vorausgehenden Spaltung des Isonitrosoketons in den Ketoaldehyd und Hydroxylamin erscheint gewiss als weniger unsichere Annahme, als die einfache Uebertragung einer Aldehydreaction auf die Ketongruppe.

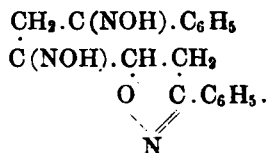
Von den eingangs angeführten Substanzen mit der Gruppe N_3O_3 , die hiernach als Isoxazolinderivate aufzufassen sind, entstehen die einen aus Glyoxal und den homologen 1.2-Ketoaldehyden, die andern aus 1.3-Ketoaldehyden. Diese Verschiedenheit kommt insofern auch in ihren Formeln zum Ausdrucke, als beim Glyoxal und den homologen 1.2-Ketoaldehyden die der Condensation zweier Molekeln folgende Ringschliessung unter Betheiligung von Kohlenstoffatomen beider ursprünglicher Molekeln und unter Bildung von Derivaten des 2-Ketoisoxazolins oder 2-Isoxazolons erfolgt ist:



während sich beim Acetessigaldehyd und allen 1.3-Ketoaldehyden an dieser Ringschliessung nur Kohlenstoffatome der einen Ketoaldehyd-molekel betheiligen; es bilden sich Derivate des reinen Isoxazolins:



In gleicher Weise entsteht aus Natriumbenzoylessigaldehyd die Verbindung $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$

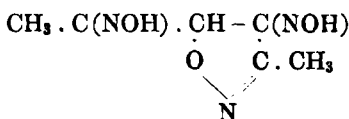


Karlsruhe, Ende Mai 1897.

235. Roland Scholl und Moritz Baumann: Zur Kenntniss des 1-Methyl-3-oximidoäthyl-2-isoxazolonoxims¹⁾.

(Eingegangen am 24. Mai.)

Für den aus Isonitrosoacetone und salzsaurem Hydroxylamin erhaltenen Körper $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3$ ist in der vorhergehenden Abhandlung die Constitutionsformel eines 1-Methyl-3-oximidoäthyl-2-isoxazolonoxims:



abgeleitet worden. Die von uns in grösserer Zahl dargestellten Derivate dieser Verbindung sind durch Einwirkung von Stickstofftetroxyd, Stickstofftrioxyd und concentrirter oder rauchender Salpetersäure verschiedener Stärken erhalten worden. Die Reactionen haben uns ein interessantes Bild von der Wirkungsweise dieser verschiedenen Säuren geliefert.

1. Wird dieses Dioxim mit einer Mischung von concentrirter und rauchender Salpetersäure behandelt, so verwandelt es sich in eine

¹⁾ Ausführlichere Angaben finden sich in der Inaug. Dissertation von Moritz Baumann, Zürich 1896.