

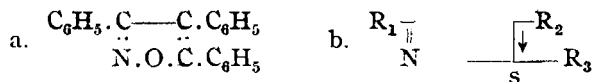
471. Georg Wittig und Fritz Bangert:
Über die Stereoisomerie der Oxime von 1.3-Diketonen,
I. Mitteilung: Über die Einwirkung von Hydroxylamin auf das
2.6-Dimethyl-3-aceto-chromon.

(Eingegangen am 23. Oktober 1925.)

Da man bekanntlich bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf 1.3-Diketone fast regelmäßig das zugehörige Isoxazol erhält, dürfte eine Darstellung stereoisomerer Oxime der 1.3-Diketone auf Schwierigkeiten stoßen. Diese lassen sich aber leicht umgehen, wenn man dafür Sorge trägt, die Wasserstoffatome der Methylengruppe zwischen den beiden Carbonylgruppen zu fixieren, um die Isoxazol-Bildung auszuschalten. Merkwürdigerweise findet man in der Literatur nur spärliche Andeutungen über Untersuchungen in dieser Richtung.

Da wir uns bei der Festlegung der raumisomeren Oxime, die bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf das 2.6-Dimethyl-3-aceto-chromon erhalten wurden, in Widersprüche verwickelten, ist zuvor eine Auseinandersetzung mit der neueren Auffassung über die Raumlagerung der Oxime notwendig. Bekannt sind die schwerwiegenden Folgerungen, die Meisenheimer¹⁾ aus der Ozon-Spaltung des Triphenyl-isoxazols zog. Demgegenüber stehen die Beobachtungen von Kuhn²⁾ an der *cis*-Äthylenoxyd-dicarbonssäure bei der Überführung in Traubensäure. Mit Recht hat nun Böeseken³⁾ darauf hingewiesen, daß beide Ringaufsprengungen in *cis*- und *trans*-Stellung offenbar Extremfälle darstellen, die sich nicht ohne weiteres verallgemeinern lassen.

Unseres Erachtens sind bei diesen Aufspaltungsversuchen mehrere Faktoren zu berücksichtigen, wie am Beispiel des Triphenyl-isoxazols (a) gezeigt werden soll.



Eine Ringaufsprengung kann nur dann erfolgen, wenn eine Tendenz dazu, mit anderen Worten eine Spannung im System vorliegt. Diese Spannung, die entweder bereits vorhanden war oder bei der Aufspaltung hervorgerufen wird, äußert sich im Moment des Abreißens der Verbindung bei $[\text{R}_2\text{---R}_3]$ (s. b) in einem Stoß auf N---R_3 in der Richtung des Pfeiles. Im allgemeinen stellt man sich bei der Umlagerung Raumisomerer vor, daß unter Aufhebung der Doppelbindung durch Anlagerung von Wasser, Salzsäure usw. eine Drehung bei N um eine Achse, die in der Papierebene liegt, erfolgt. Da nach Werner und anderen die Valenzkräfte an der Oberfläche einer Kugel angreifen, steht dem nichts im Wege, eine Bewegung der Geraden N---R_3 um eine Achse anzunehmen, die bei N die Papierebene senkrecht durchsticht. Daß dabei eine Aufhebung der Doppelbindung nicht notwendig ist, beweisen Umkehr-Erscheinungen Stereoisomerer beim Schmelzen oder bei Energie-Zufuhr anderer Art auf trockenem Wege.

Demnach kann der erwähnte Stoß eine Umklappung von N---R_3 um N in der Papierebene zur Folge haben. Diese kommt nur dann nicht zustande,

¹⁾ B. 54, 3206 [1911].

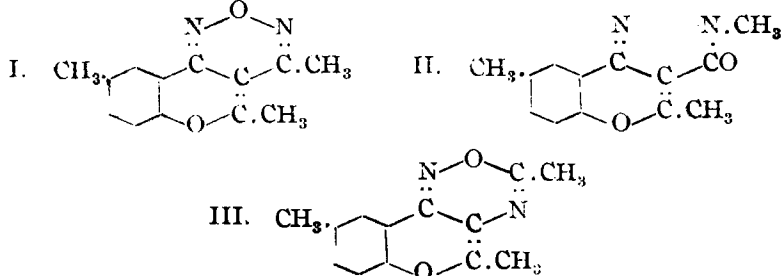
²⁾ B. 58, 919, 1431 [1925].

³⁾ B. 58, 1470 [1925].

wenn die Stabilitätskräfte, die dem bei der Ringsprengung gebildeten Raumisomeren innewohnen, der Stoßwirkung das Gleichgewicht zu halten vermögen. Wenn der Stoß und die Entfernung seines Angriffspunktes (s) von N recht klein sowie die Masse des Substituenten R_3 möglichst groß ist, dann dürfte bei einer Ring-Aufspaltung die räumliche Lagerung erhalten bleiben. Umso mehr, wenn einer Umlagerung Kräfte entgegenwirken, die von der Raumerfüllung und dem elektrischen (Sättigungs-) Charakter der Substituenten R_1 , R_2 und R_3 abhängen und die Stabilität des Stereoisomeren bedingen.

Hieraus wird ersichtlich, daß bei der Ring-Aufspaltung eine große Anzahl Faktoren zu berücksichtigen sind, und daß bei der stereoisomeren Festlegung der „Sprengstücke“ Vorsicht zu walten hat. Da bei der Ozon-Spaltung des Triphenyl-isoxazols unseres Erachtens die Bedingungen für eine *cis*-Spaltung gegeben sind, folgen wir vorläufig der Meisenheimerschen Auffassung in der Konfigurationsbestimmung der zu beschreibenden Oxime.

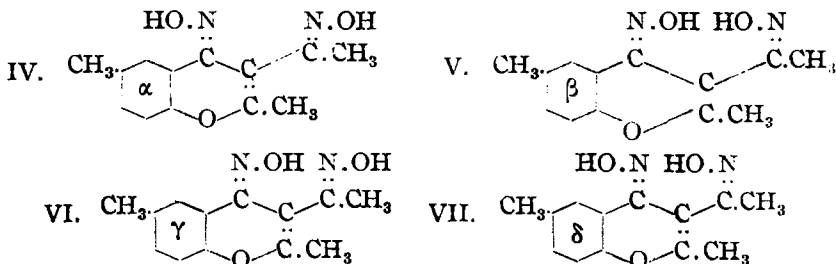
Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf das 2.6-Dimethyl-3-aceto-chromon in essigsaurer Lösung erhält man ein Gemisch, das sich mittels Benzols in ein Mono- und Dioxim des 2.6-Dimethyl-3-aceto-chromons zerlegen läßt.



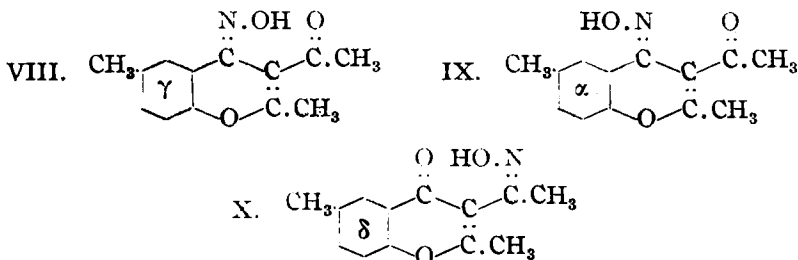
Die Oximierung des gelben Monoxims vom Schmp. 100° in kalter Natronlauge führt zu einem anderen Dioxim des 2.6-Dimethyl-3-aceto-chromons vom Schmp. 159° . Bei der Destillation dieses Dioxims im Vakuum geht neben einer geringeren Menge des Ausgangskörpers sein Anhydrid vom Schmp. 88° (I) über. Zu einem isomeren Wasser-Abspaltungsprodukt vom Schmp. 144° gelangt man bei der Behandlung des Dioxims (159°) mit konz. Schwefelsäure, Phosphorpentachlorid oder Acetylchlorid. Unter der Einwirkung dieser Agenzien hat sich in der oximierten Seitenkette die Beckmannsche Umlagerung vollzogen, wobei je nach der Lage der Oximido-gruppe ein Methylamid der Chromon-3-carbonsäure oder das acetylierte 3-Amino-chromon zu erwarten ist; weitergehend hat sich durch die anhydrierende Wirkung der Umlagerungsmittel im einen Falle der Pyrazolon-Ring (II), im anderen Falle der Oxdiazin-Ring (III) geschlossen. Eine Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten ließ sich leicht treffen. Da sich der Körper weder oximieren läßt noch basische Eigenschaften besitzt, kommt ihm die Formel des Oxdiazins (III) zu⁴⁾. Damit ist aber gleichzeitig die räumliche Lage der Oximgruppe in der Seitenkette im Sinne der Formel IV oder VI festgelegt, sofern wir der Meisenheimerschen Auffassung folgen. Aus der Befähigung des Dioxims, Wasser abzuspalten unter

⁴⁾ vergl. die analoge Reaktion beim Benzil-dioxim, die unter Umlagerung und Wasser-Abspaltung zum Oxdiazol führt (A. 274, 18).

Bildung des Körpers vom Schmp. 88°, muß man ihm die Konfiguration VI zusprechen⁵⁾. Durch Behandlung des γ -Dioxims mit konz. Salzsäure läßt es sich unter Verseifung der einen Oximgruppe in das gelbe Monoxim vom Schmp. 100° zurückführen. Da dieses mit den erwähnten Mitteln keine Beckmannsche Umlagerung erleidet, befindet sich die Oximidgruppe nicht in



der Seitenkette, sondern im Kern. Dafür spricht auch die Unmöglichkeit, den Pyron-Ring mit Alkalien aufzuspalten und die Oximgruppe selbst mit starken Säuren im Druckrohr zu verseifen, zwei typische Eigenschaften, die man allgemein bei den Chromon-oximen vorfindet. Unter der Voraussetzung, daß sich bei der Überführung des gelben Oxims in das γ -Dioxim unter dem Einfluß des Alkalis keine stereoisomere Umwandlung der kernsubstituierten Oximgruppe vollzogen hat, die bei der Verseifung des Dioxims zum gelben Monoxim durch die Behandlung mit Säure wieder rückgängig gemacht sein kann, kommt dem Monoxim demnach die im γ -Dioxim implizite vorliegende Konfiguration zu, wie sie im Schema VIII angedeutet ist. Da



sich das gelbe Oxim mit kalter Natronlauge nicht umlagert, gewinnt die γ -Konfiguration (VIII) für dieses Oxim mit Erfüllung der Voraussetzung Beweiskraft.

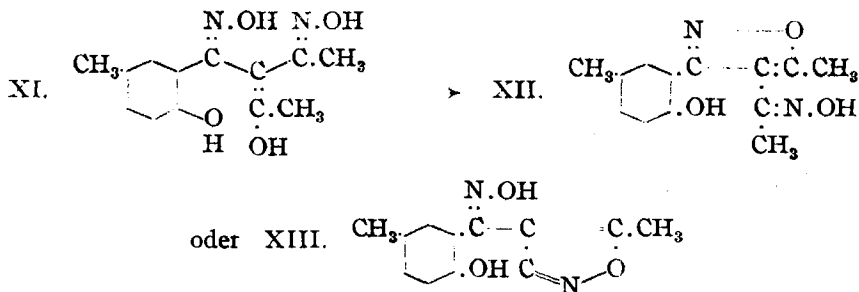
Erst durch stundenlanges Kochen in Alkalien wird es in die stereoisomere α -Form IX vom Schmp. 157° umgelagert, die sich selbst unter dem Einfluß heißer konz. Säuren nicht in das γ -Oxim zurückführen läßt; im Druckrohr tritt statt dessen Verkohlungen ein. Daß durch das kochende Alkali nicht etwa eine Aufspaltung des Pyron-Ringes unter Bildung eines Strukturisomeren vor sich gegangen ist, ergibt sich daraus, daß das entstandene Reaktionsprodukt vom Schmp. 157° bei seiner Weiteroximierung dasselbe Dioxim vom Schmp. 222° liefert, das sich bei der Einwirkung von Hydroxylamin (in essigsaurer Lösung) auf das 2.6-Dimethyl-3-aceto-chromon als Nebenprodukt gebildet hat. Da sich unter diesen Versuchs-

⁵⁾ A. 444, 94 [1925].

bedingungen eine Ringaufsprengung ausschließt, bleibt für den Körper vom Schmp. 157° die oben festgelegte Konfiguration IX.

Damit ist auch die Oximierung des 2.6-Dimethyl-3-aceto-chromons in essigsaurer Lösung⁶⁾ geklärt. Es bilden sich nebeneinander die beiden stereoisomeren Monoxime VIII und IX, von denen das α -Oxim sich zum Dioxim vom Schmp. 222° weiteroximiert. Da sich dieses mit Säuren zum α -Oxim wieder verseifen läßt, und da es nicht in das Wasser-Abspaltungsprodukt I überführbar ist, schließt sich die mögliche δ -Form (VII) aus. Also bleibt die α -Konfigurationsformel IV, die mit seiner Alkalibeständigkeit in gutem Einklang steht; selbst eine Alkalischmelze vermag das Dioxim nicht umzulagern. Mit konz. Schwefelsäure tritt in der Seitenkette keine Umgruppierung ein, vielmehr spaltet sich die Oximidogruppe ab unter Bildung des α -Monoxims, wobei sich unter bestimmten Bedingungen ein alkali-lösliches Zwischenprodukt von der Summenformel $C_{26}H_{24}O_5N_2$ fassen läßt, das sich bis jetzt noch der Aufklärung entzog.

Tritt das γ -Monoxim mit Hydroxylamin in kochender Soda-Lösung in Reaktion, so erhält man neben 30% des γ -Dioxims ein neues Dioxim vom Schmp. 156°, das mit dem γ -Dioxim eine deutliche Depression von 20° zeigt. Da auch dieses Stereoisomere mit Säuren zum γ -Monoxim verseift wird, kommt ihm notwendig die β -Konfiguration (V) zu⁷⁾, da ja die γ -Form bereits vergeben ist. Bei seiner Vakuum-Destillation erhält man als Hauptdestillat



ebenfalls das Anhydrid I, daneben aber das γ -Dioxim, ein Zeichen dafür, daß sich das β -Dioxim in die γ -Form umgewandelt hat, und daß aus dieser der Wasser-Austritt erfolgte. Eine Umlagerung im gleichen Sinne beobachtet man bei der Digestion der β -Form mit konz. Schwefelsäure. Statt des zu erwartenden Pyrazolons II faßte man das Oxidiazin III, dessen Bildung aus dem γ -Dioxim sich dadurch nachweisen ließ, daß man die Reaktion unterbrach und neben dem Oxidiazin lediglich das γ -Dioxim vorfand.

Zum vierten stereoisomeren Dioxim gelangt man bei längerem Kochen der γ -Form mit Natronlauge. Für diesen Körper vom Schmp. 195°, den man neben dem Anhydrid I antrifft, bleibt als letzte Möglichkeit die δ -Konfiguration VII. Diese Umlagerung beider Oximgruppen vollzieht sich

⁶⁾ Ganz anders verläuft die Oximierung des 2.6-Dimethyl-3-aceto-chromons in alkalischer Lösung. Unter Abspaltung des 3-Aceto-Substituenten und nachfolgender Aufspaltung des Pyron-Rings bildet sich in der Hauptsache das Dioxim des 2-Acetyl-aceto-4-methyl-phenols; vergl. die demnächst erscheinende Mitteilung.

⁷⁾ Dafür spricht die normale Verseifbarkeit des Diacetates mit Säuren und Laugen.

wohl so, daß die leichter bewegliche in der Seitenkette zuerst umklappt, während die Kerngruppe, deren größte Trägheit bei Umlagerungs- und Verseifungsreaktionen nachgewiesen ist, die Kehrtwendung erst in Stunden vornimmt. Bei der Verseifung des δ -Dioxims gelangt man merkwürdigerweise nicht zum α -Monoxim, sondern zu einem neuen Monoxim vom Schmp. 126°. Da sich dieses bei der Behandlung mit Hydroxylamin unter milden Bedingungen wieder in das δ -Dioxim zurückverwandeln läßt, muß ihm die δ -Konfiguration X zuerteilt werden. Diese überraschende Verseifung legt die Möglichkeit nahe, daß unter Spaltung des Pyron-Ringes (XI) sich die Isoxazole XII oder XIII gebildet haben, die sich verseifen und rückoximieren lassen. Doch widerspricht der Ringsprengung die schon hervorgehobene, enorme Alkalibeständigkeit der Mono- und Dioxime der Chromone.

Eine andere Merkwürdigkeit zeigt das Verhalten des β -Dioxims gegenüber Alkali, mit dem es das Wasser-Abspaltungsprodukt I liefert. Eine Umlagerung über das γ -Dioxim, das sich zu anhydrieren vermag, steht mit den entwickelten Anschauungen im Widerspruch; also bleibt die Umklappung in die δ -Konfiguration, die zur Wasser-Abspaltung nach Meisenheimer befähigt ist. Anzeichen nach dieser Richtung hat man bei der experimentellen Bearbeitung noch nicht gefunden. Erst eingehenderen Untersuchungen, die auf breiterer Basis in Angriff genommen und auf einfachere 1.3-Diketone ausgedehnt werden, bleibt es vorbehalten, eine endgültige Entscheidung in der Stereoisomerie dieser Diketon-oxime zu bringen.

Beschreibung der Versuche.

γ -Monoxim des 2.6-Dimethyl-3-aceto-chromons.

Man kocht 2.2 g 2.6-Dimethyl-3-aceto-chromon mit 2 g Hydroxylamin-Chlorhydrat und 2 g Natriumacetat 5 Min. in 20–30 ccm 50-proz. Essigsäure. Nach dem Verdünnen mit Wasser saugt man das erstarrte Reaktionsprodukt ab und verreibt es nach dem Trocknen mit Benzol. Von dem unlöslichen α -Dioxim des 2.6-Dimethyl-3-aceto-chromons (0.8 g) saugt man ab und verreibt nach dem Eindampfen des Filtrates den Rückstand mit schwach verdünntem Methylalkohol, wobei man ein fast reines Produkt (1.1 g) erhält. Aus verd. Methylalkohol umkrystallisiert, derbe, gelbe Nadeln vom Schmp. 100–100.5°.

0.2117 g Sbst.: 11.5 ccm N (12°, 743 mm). — $C_{13}H_{13}O_3N$. Ber. N 6.1: Gef. N 6.3.

Kaum löslich in Schwerbenzin, löslich in Methylalkohol, leicht löslich in den gebräuchlichen Solvenzien. In Natronlauge mit gelber Farbe löslich. Eisenchlorid-Lösung wird rotviolett gefärbt.

Stundenlanges Kochen des Oxims mit konz. Salzsäure im Druckrohr verändert es nicht; Erhöhung der Temperatur auf 210° führt eine Verkohlung herbei. 1-tägiges Stehen einer Lösung in alkoholischem Alkali liefert das unveränderte Ausgangsprodukt zurück.

Die Beckmannsche Umlagerung verläuft negativ. Beim 4-stdg. Erhitzen einer Lösung des γ -Oxims (1 g) in Eisessig (5 ccm) und konz. Schwefelsäure (5 ccm) auf dem Wasserbade gewinnt man fast vollständig das gelbe Oxim zurück. 8-stdg. Kochen einer Lösung des γ -Oxims in überschüssigem Acetylchlorid führt zum Veresterungsprodukt, das sich zum Ausgangsprodukt verseifen läßt.

α -Monoxim des 2.6-Dimethyl-3-aceto-chromons.

I. Man kocht 1.4 g des γ -Monoxims mit 200 ccm 2-n. Soda-Lösung 6 Stdn. unter Rückfluß. Nach dem Erkalten saugt man 0.4 g unverändertes Ausgangsprodukt ab und erhält beim Ansäuern des Filtrates 1.0 g Rohprodukt, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus verd. Methylalkohol und Trocknen bei 110° analysenrein ist. Derbe, farblose Nadeln vom Schmp. 157—157.5° (unter Gelbfärbung).

21.270 mg Sbst.: 52.530 mg CO₂, 11.305 mg H₂O. — 0.1861 g Sbst.: 10.45 ccm N (23°, 746.5 mm).

C₁₃H₁₃O₃N. Ber. C 67.5, H 5.7, N 6.1. Gef. C 67.4, H 5.9, N 6.2.

Kaum löslich in Schwerbenzin und Wasser, leicht löslich in den gebräuchlichen Solvenzien. Löslich in Soda-Lösung. Eisenchlorid-Lösung wird nicht gefärbt. Stundenlanges Erhitzen des α -Oxims in konz. Alkalien verändert es nicht. Erwärmen mit konz. Salzsäure führt unter Rötung des Oxims Verharzung, bei höherer Temperatur im Druckrohr Verkohlung herbei.

II. 4 g des α -Dioxims des 2.6-Dimethyl-3-acetochromons werden in 10 ccm warmer konz. Schwefelsäure gelöst und 10 Min. auf dem Wasserbade erwärmt. Noch warm gießt man die Lösung in Wasser und krystallisiert das abgeschiedene α -Monoxim aus verd. Alkohol um. Ausbeute 3 g.

 δ -Monoxim des 2.6-Dimethyl-3-aceto-chromons.

Man erhitzt 0.2 g des δ -Dioxims mit 4 ccm konz. Salzsäure bei 100° im Druckrohr. Das Reaktionsprodukt hinterläßt nach dem Verreiben mit wenig Methylalkohol eine Substanz, die aus Alkohol intensiv gelbe Nadelchen vom Schmp. 186—187° liefert. Ausbeute 0.03 g. Ob es sich um das fehlende vierte stereoisomere β -Monoxim handelt, bleibt noch dahingestellt. Aus dem alkoholischen Filtrat erhält man beim Verdünnen mit Wasser farblose Nadeln, die bei 125.5—126° schmelzen. Ausbeute 0.1 g.

0.0996 g Sbst.: 0.2458 g CO₂, 0.0521 g H₂O. — 0.0523 g Sbst.: 3.05 ccm N (22°, 751 mm).

C₁₃H₁₃O₃N. Ber. C 67.5, H 5.7, N 6.1. Gef. C 67.3, H 5.9, N 6.5.

Löslichkeit ähnlich den übrigen Monoximen. Mit Natronlauge bildet es ein schwerlösliches Natriumsalz. Alkoholische Eisenchlorid-Lösung wird grün gefärbt.

 γ -Dioxim des 2.6-Dimethyl-3-aceto-chromons.

Eine Lösung von 5 g γ -Monoxim und 2 g Hydroxylamin-Chlorhydrat in 40 ccm 2-n. Natronlauge läßt man in der Kälte einen Tag stehen, wobei die gelbbraune Farbe der Lösung einer hellgelben weicht. Beim Ansäuern mit Essig erhält man 5.1 g des fast reinen Dioxims, das langsam aus der harzigen in die krystalline Konsistenz übergeht. Aus verd. Alkohol krystallisiert es in farblosen Blättchen, die bei schnellem Erhitzen bei 159—159.5° schmelzen. Bei langsamem Anheizen sintern die Krystalle bei dieser Temperatur und schmelzen endgültig bei 165—167°.

0.1949 g Sbst.: 0.4506 g CO₂, 0.0968 g H₂O. — 0.1574 g Sbst.: 15.7 ccm N (11°, 739 mm).

C₁₃H₁₄O₃N₂. Ber. C 63.4, H 5.7, N 11.4. Gef. C 63.1, H 5.6, N 11.5.

Unlöslich in Schwerbenzin, löslich in Benzol, leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Äther. Löslich in heißer Soda-Lösung, aus der es beim Erkalten wieder unverändert ausfällt. Eisenchlorid-Lösung wird olivgrün gefärbt.

Das γ -Dioxim bleibt unverändert beim 24-stdg. Stehen in Natriumalkoholat-Lösung, beim Kochen mit Soda-Lösung, beim Erhitzen mit Wasser im Druckrohr auf 100° und beim Lösen in konz. Schwefelsäure und Ausspritzen mit Wasser. Durch 6-stdg. Kochen mit 50-proz. Salzsäure dagegen wird es zum γ -Monoxim verseift. Bei 4-stdg. Kochen des Dioxims in Acetylchlorid gelangt man zum

Diacetat des γ -Dioxims.

Aus Alkohol derbe, farblose Krystalle vom Schmp. 131–132°. (Aus der Mutterlauge erhält man beim Verdünnen mit Natronlauge das Ox-diazin III.)

0.2142 g Subst.: 15.6 ccm N (16°, 744.5 mm). — $C_{17}H_{18}O_4N_2$. Ber. N 8.5. Gef. N 8.3.

Löslichkeit ähnlich der des Dioxims.

Beim Lösen des Di-esters in konz. Schwefelsäure und Ausfällen des Reaktionsproduktes findet man das verseifte γ -Dioxim vor. Beim Aufkochen mit Natronlauge wird neben dem Anhydrid (Schmp. 88°) das γ -Dioxim erhalten.

β -Dioxim des 2.6-Dimethyl-3-aceto-chromons.

19 g γ -Monoxim kocht man unter Rückfluß 6 Stdn. in 400 ccm 2-n. Soda-Lösung und 100 ccm Alkohol mit 20 g Hydroxylamin-Chlorhydrat (zu Beginn mit 10 g, mit den weiteren 10 g noch 2–3 Stdn.). Nach dem Abddestillieren des Alkohols läßt man die Lösung einen Tag stehen, wobei 5.9 g des fast reinen γ -Dioxims sich abscheiden. Aus dem Filtrat gewinnt man beim Ansäuern 14.1 g des Stereoisomeren, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol den Schmp. 156–156.5° zeigt. Es krystallisiert in farblosen Blättchen und gibt mit dem γ -Dioxim eine Schmelzpunkt-Depression auf 135°.

0.1434 g Subst.: 0.3338 g CO₂, 0.0737 g H₂O. — 0.1384 g Subst.: 13.8 ccm N (9°, 740 mm).

$C_{13}H_{14}O_3N_2$. Ber. C 63.4, H 5.7, N 11.4. Gef. C 63.4, H 5.8, N 11.6.

Löslichkeit in organischen Medien wie die des γ -Dioxims. In kalter Soda-Lösung leicht löslich. Das frisch bereitete Dioxim gibt mit Eisenchlorid-Lösung keine Färbung.

6 g des β -Dioxims kocht man 6 Stdn. in einer Lösung von 40 ccm 2-n. Salzsäure und 20 ccm Alkohol. Das abgesaugte Reaktionsprodukt hinterläßt beim Verreiben mit schwach verd. Methylalkohol 4.5 g des γ -Monoxims, während sich aus der verd. Lösung geringe Mengen des γ -Dioxims abscheiden.

Diacetat des β -Dioxims des 2.6-Dimethyl-3-aceto-chromons: Aufkochen des β -Dioxims mit Essigsäure-anhydrid und Zersetzen mit Wasser liefert den Di-ester. Aus Alkohol derbe Krystalle vom Schmp. 107–108°.

0.1624 g Subst.: 12.2 ccm N (19°, 749 mm).

$C_{17}H_{18}O_5N_2$. Ber. N 8.5. Gef. N 8.5.

α -Dioxim des 2.6-Dimethyl-3-aceto-chromons.

I. Eine Lösung von 1 g α -Monoxim in 50-proz. Eisessig⁸⁾ liefert beim Aufkochen mit 1 g Hydroxylamin-Chlorhydrat und 1 g Natriumacetat 1 g des Dioxims. Aus Eisessig umkrystallisiert, bildet es ein farbloses, mikrokristallinisches Pulver, das bei 222–224° unter Zersetzung schmilzt.

⁸⁾ Auch in heißen und kalten alkalischen Lösungsmitteln entsteht das α -Dioxim.

0.1105 g Sbst.: 0.2557 g CO₂, 0.0556 g H₂O. — 0.1420 g Sbst.: 14.6 ccm N (14°, 737 mm).

C₁₃H₁₄O₃N₂. Ber. C 63.4, H 5.7, N 11.4. Gef. C 63.1, H 5.6, N 11.7.

Mol.-Gew.-Bestimmung durch Siedepunkts-Erhöhung. 0.4160 g Sbst.: 14.6 ccm C₂H₅.OH, Δ 0.184°. K = 1400.

C₁₃H₁₄O₃N₂. Ber. M. 246. Gef. M. 217.

Schwer löslich in Eisessig, unlöslich in den übrigen Medien. Eisenchlorid-Lösung wird nicht gefärbt.

II. Bei der Einwirkung von Hydroxylamin in essigsaurer Lösung auf das 2.6-Dimethyl-3-aceto-chromon; vergl.: γ-Monoxim.

Eine 2-stdg. Schmelze des α-Dioxims mit 6 g Ätznatron und 3 ccm Wasser im Silbertiegel bei 180° liefert nach dem Aufnehmen in Wasser und dem Ansäuern unverändertes Ausgangsmaterial. Kochen mit konz. Salzsäure führt zur Verharzung, im Druckrohr zur Verkohlung. 2-stdg. Kochen mit 2-n. Salzsäure liefert das α-Monoxim.

Überführung in den Körper C₂₆H₂₄O₅N₂: 6.2 g des α-Dioxims löst man unter Eiskühlung in 10 ccm konz. Schwefelsäure und läßt die Lösung 6 bis 8 Stdn. im Eisschrank stehen. Man gießt dann die Flüssigkeit unter Rühren auf Eis und saugt die schmierige Masse ab, die beim Verreiben mit verd. Soda-Lösung und Methylalkohol körnig wird. Beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhält man 4 g von derben, farblosen Krystallen, die bei 184—184.5° unter schwacher Gelbfärbung schmelzen.

0.1551 g Sbst.: 0.3992 g CO₂, 0.0754 g H₂O. — 0.2038 g Sbst.: 12.3 ccm N (24°, 746 mm).

C₂₆H₂₄O₅N₂. Ber. C 70.2, H 5.4, N 6.3. Gef. C 70.2, H 5.4, N 6.6.

Unlöslich in Schwerbenzin, schwer löslich in Benzol, leicht löslich in Alkohol und Äther. Löslich in Natronlauge. Von kochender Natronlauge wird der Körper nicht angegriffen. Mit siedender konz. Salzsäure erhält man nach wenigen Minuten ein verharztes Produkt, beim Kochen mit verd. Säure geht es in das α-Monoxim über.

δ-Dioxim des 2.6-Dimethyl-3-aceto-chromons.

I. Eine Lösung von 30 g γ-Dioxim in 150 ccm 2-n. Natronlauge wird 7 Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei sich ein Öl abscheidet. Nach dem Stehen über Nacht saugt man das erstarrte Anhydrid I (8 g) ab und fällt aus dem Filtrat mit Essigsäure eine zähe Masse, die beim Verreiben mit Alkohol krystallinisch wird. Aus Alkohol verfilzte, farblose Nadeln vom Schmp. 194.5—195°. Ausbeute 3.5 g.

0.1398 g Sbst.: 0.3259 g CO₂, 0.0711 g H₂O. — 0.0800 g Sbst.: 8.1 ccm N (23°, 746.5 mm).

C₁₃H₁₄O₃N₂. Ber. C 63.4, H 5.7, N 11.4. Gef. C 63.6, H 5.7, N 11.1.

Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Eisenchlorid-Lösung wird schmutzig grün gefärbt.

II. Läßt man eine Lösung des β-Monoxims in stark verd. Natronlauge mit Hydroxylamin einen Tag stehen, so gewinnt man das δ-Dioxim.

Nebenprodukt bei I.: Die Mutterlauge von dem δ-Dioxim verreibt man nach dem Verjagen des Alkohols mit Soda-Lösung und filtriert diese.

Nach dem Ansäuern des Filtrates mit Essigsäure und dem Umkrystallisieren der Fällung aus verd. Alkohol unter Zusatz von Tierkohle erlangt man derbe, farblose Krystalle, die bei 120—121° schmelzen. Ausbeute 4 g.

0.1472 g Sbst.: 0.3317 g CO₂, 0.0801 g H₂O. — 0.1855 g Sbst.: 20.4 ccm N (22°, 751 mm).

C₁₂H₁₄O₃N₂ (?). Ber. C 61.5, H 6.0, N 12.0. Gef. C 61.5, H 6.1, N 12.2.

Kaum löslich in Schwerbenzin, leicht löslich in den üblichen Solvenzien. Eisenchlorid-Lösung wird oliv gefärbt. 4-stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure unter Druck bei 100° liefert das unveränderte Ausgangsprodukt.

3.4-[2'.6'-Dimethyl-chromo]-5-methyl-2.6-oxdiazin-(4) (I)⁹⁾.

I. Man kocht 30 g γ -Dioxim mit 150 ccm 2-n. Natronlauge 7 Stdn. unter Rückfluß und arbeitet das Reaktionsprodukt in der beim δ -Dioxim angegebenen Arbeitsweise auf. Das alkali-unlösliche Anhydrid liefert nach dem Umkrystallisieren aus verd. Methylalkohol verfilzte, farblose Nadeln vom Schmp. 88—88.5°.

0.1180 g Sbst.: 0.2969 g CO₂, 0.0590 g H₂O. — 0.1539 g Sbst.: 17.2 ccm N (23°, 750 mm).

C₁₃H₁₈O₂N₂. Ber. C 68.4, H 5.3, N 12.3. Gef. C 68.6, H 5.6, N 12.3.

Kaum löslich in Schwerbenzin, leicht löslich in den übrigen Solvenzien. Unlöslich in verd. Laugen und Säuren. 6-stdg. Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad und die 6-stdg. Einwirkung von konz. Salzsäure unter Druck bei 210° rufen keine Veränderung hervor.

II. Durch 5-stdg. Kochen einer natron-alkalischen Lösung vom β -Dioxim unter Rückfluß gelangt man ebenfalls zum Anhydrid. Ausbeute 20%. Aus dem alkalischen Filtrat gewinnt man beim Ansäuern das Ausgangsprodukt zurück.

III. Destilliert man das γ - oder β -Dioxim im Vakuum unter 12 mm, so erhält man unter vorausgehender Wasser-Abspaltung ein bei etwa 170° bis 180° übergehendes Gemisch, das sich in beiden Fällen mittels Natronlauge in das unlösliche Anhydrid und in das lösliche γ -Dioxim zerlegen läßt.

3.4-[2'.6'-Dimethyl-chromo]-6-methyl-2.5-oxdiazin-(4) (III).

I. Man erhitzt eine Lösung von 2 g des γ -Dioxims in 5 ccm konz. Schwefelsäure 3 $\frac{1}{2}$ Stdn. auf dem Wasserbade, gießt die erkaltete Lösung auf Eis und saugt die alkalisch gemachte Flüssigkeit ab. Das Filtrat enthält noch etwa 0.2 g unangegriffenes Ausgangsprodukt. Das abgesaugte Rohprodukt liefert nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol filzige, farblose Nadeln vom Schmp. 144—144.5°. Ausbeute 1.4 g.

0.1640 g Sbst.: 0.4110 g CO₂, 0.0776 g H₂O. — 0.1768 g Sbst.: 18.95 ccm N (20°, 750 mm).

C₁₃H₁₈O₂N₂. Ber. C 68.4, H 5.3, N 12.3. Gef. C 68.4, H 5.3, N 12.0.

Kaum löslich in Schwerbenzin, ziemlich leicht löslich in den gebräuchlichen Solvenzien. Unlöslich in verd. Säuren und Alkalien. Indifferent gegenüber Hydroxylamin, kochenden Alkalien und konz. Salzsäure im Druckrohr bei 100°.

⁹⁾ Für den an einen Ring kondensierten Chromon-Ring schlagen wir die Bezeichnung „Chromo“ vor.

II. 2 g des β -Dioxims liefern unter denselben Versuchsbedingungen 0.3 g des Oxidiazins vom Schmp. 144–144.5° neben 1.1 g des γ -Dioxims.

III. Zu einer Lösung von 1 g des γ -Dioxims in 40 ccm trocknen Äthers gibt man 2 g Phosphorpentachlorid und kocht das Ganze $\frac{1}{4}$ Stde. unter Rückfluß auf dem Wasserbade. Die abgegossene und mit Wasser durchgeschüttelte Lösung gibt an verd. Natronlauge 0.5 g unangegriffenes Ausgangsprodukt ab, während im Äther 0.2 g des Oxidiazins verbleiben.

Marburg, Chemisches Institut.

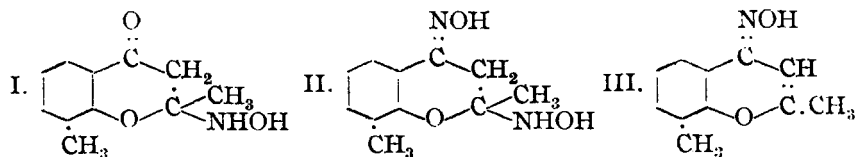
472. Georg Wittig und Fritz Bangert:

Über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Chromone.

(Eingegangen am 24. Oktober 1925.)

Obwohl sich die Carbonylgruppe der Chromone gegenüber Keton-Reagenzien außerordentlich träge verhält, zeigt sie gegenüber Hydroxylamin eine auffallende Reaktionsfreudigkeit. Die Vermutung, daß der Prozeß der Oximierung über Zwischenphasen verläuft, gab den Anstoß zu den folgenden Betrachtungen.

Nach Untersuchungen von Harries an analogen Körpern¹⁾ läßt sich zunächst eine Addition des Hydroxylamins an die Doppelbindung im Pyron-Ring unter Bildung eines Oxamino-chromanons (I) erwarten, dessen Ketogruppe sich nun leicht oximieren kann. Beim Ansäuern würde man unter Abspaltung von Hydroxylamin das Oxim des Chromons (III) erhalten.



Bei der Einwirkung von Hydroxylamin in neutraler Lösung auf das 2.8-Dimethyl-chromon und das 2.8-Dimethyl-4-thio-chromon gewann man das Oxim des 2.8-Dimethyl-chromons vom Schmp. 145° (III).

Daneben stellte man Produkte fest, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist. Doch deutet alles auf die Anlagerung von Hydroxylamin an den Pyron-Ring, die Simonis²⁾ am unsubstituierten Chromon durch Isolierung des Oxamino-chromanons nachwies.

Ganz anders verläuft die Oximierung des 2.8-Dimethyl-chromons in alkalischer Lösung nach einer Vorschrift, die Simonis³⁾ allgemein zur Gewinnung von Chromon-oximen anwandte. Säuerte man die noch warme Reaktionslösung mit verdünnter Mineralsäure an, so resultierte auch in diesem Falle das Oxim des 2.8-Dimethyl-chromons. Bei vorsichtiger Zugabe von Essigsäure dagegen fiel ein Körper von der Zusammensetzung $C_{11}H_{14}O_3N_2$ aus, in dem wir das Oxim des 2.8-Dimethyl-3-oxamino-chromanons (II) vermuteten, das durch Hydroxylamin-Abspaltung mittels

¹⁾ A. 330, 190 [1904].

²⁾ Simonis, „Chromone“ in der Sammlung chemisch-technischer Vorträge von Ahrens [1917], S. 441.

³⁾ B. 47, 696 [1914].