

sprechend, nicht in einwandfreier Weise feststellbar gewesen, wenn er auch vielleicht als Übergangsstufe zwischen Sechser- und Dreierkomplex auftritt. Doch bleibt die Möglichkeit, daß die Produkte mit $Mn : K = 1 : 3$ entspr. K_3MnCy_4 Gemische von Penta- und Dikaliumsalz sind, zumal in der Natriumreihe bei unseren Versuchen das Verhältnis $1 : 3$ überhaupt nicht beobachtet wurde. Jedenfalls sind hiernach Dreier- und Sechserkomplex entsprechend K_2MnCy_3 und K_5MnCy_6 als die stabilen Grenzwerte anzusehen, innerhalb des Verhältnis Mangan zu Alkali wechselt.

Unsere vorstehenden Versuche dürften schließlich zur Genüge zeigen, daß es der elektrolytischen Reduktionsmethode nicht bedarf, um ein Salz des einwertigen Mangans zu bekommen. Sie bietet weder bezüglich der Reinheit noch bezüglich der leichten Zugänglichkeit einheitlicher Produkte einen besonderen Vorteil; z. B. läßt sich das von uns entdeckte Kaliumsalz K_5MnCy_6 im Laufe von etwa 15 Min. erhalten, während die elektrolytische Darstellung eines isolierbaren Produktes mehrere Stunden, jedenfalls geraume Zeit, in Anspruch nimmt.

Den HHrn. Davidson, Dr. Lehmann und Dr. Schmid, Assistenten unseres Instituts, welche eine große Anzahl von Analysen und Kontrollversuchen ausgeführt haben, danken wir bestens für die vorzügliche Hilfe.

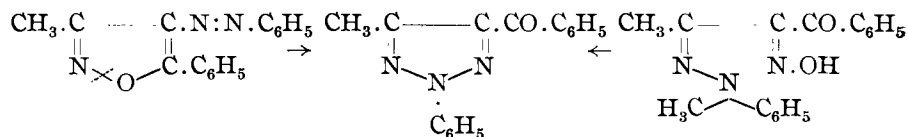
176. G. Wittig, F. Bangert und H. Kleiner: Über die Isomerisierung eines Isoxazols zu einem Triazol-Abkömmling.

(Eingegangen am 11. April 1928.)

Bei den Versuchen, das 3-Methyl-4.5-diphenyl-isoxazol zu gewinnen, stießen wir auf eine merkwürdige Umlagerungs-Erscheinung. Die gegebene Darstellungsweise, die Einwirkung von Hydroxylamin auf das Acetyl-desoxybenzoin, führt nicht zum gewünschten Isoxazol, da das Diketon von Hydroxylamin nicht angegriffen wird und bei energischen Bedingungen zerfällt. Man bereitete daher aus Benzolazo-benzoyl-aceton und Hydroxylamin das 3-Methyl-4-benzolazo-5-phenylisoxazol¹⁾ in der Hoffnung, die Azogruppe direkt oder auf Umwegen herausnehmen zu können.

Erhitzte man das Präparat über den Schmelzpunkt, so trat eine explosionsartige Reaktion ein, die man durch Zugabe von Kupfer-Pulver oder Sand mildern konnte. Das entstandene Reaktionsprodukt besaß aber noch die ursprüngliche Summenformel $C_{16}H_{13}ON_3$, wie die Analysen und Molekulargewichts-Bestimmungen ergaben. Das Ring-Sauerstoffatom hatte sich bei dieser Isomerisation in ein Keto-Sauerstoffatom verwandelt, da der neugebildete Körper ein Oxim und Nitrophenyl-hydrazon lieferte.

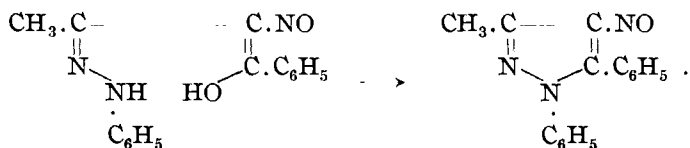
Durch Darstellung eines Vergleichspräparates konnte man eindeutig nachweisen, daß bei dieser Umlagerung das 2-Phenyl-4-methyl-5-benzoyl-triazol-(1.2.3) entstanden war:



¹⁾ vergl. Bülow, B. 44, 238 [1911].

Nicht bei Auflösung des Krystallgitter-Verbandes tritt die spontane Umlagerung ein, sondern hoch über dem Schmelzpunkt des Isoxazols (99°): erst bei 180° sind die Moleküle genügend aktiviert, daß sie sich unter ungeheurer Energie-Abgabe zu einem neuen Ringsystem stabilisieren²⁾. Bei dieser Isomerisierung öffnet sich der Isoxazolring zwischen dem N- und O-Atom, und durch Drehung des 4-Kohlenstoffatoms um 180° um die C—C-Achse des 3- und 4-Kohlenstoffatoms gelangt die Azogruppe in Nachbarschaft des „einsamen“ N-Atoms, so daß der Triazol-Ringschluß jetzt erfolgen kann.

Zur Darstellung des Vergleichspräparates ging man von dem α -Isonitroso- α' -benzoyl-aceton aus, das in das zugehörige Phenyl-hydraxoxim verwandelt wurde. Aber alle Versuche, diese Verbindung in das 2-Phenyl-4-methyl-5-benzoyl-triazol-(1.2.3) überzuführen, scheiterten, da statt dessen stets das 3-Methyl-4-nitroso-1.5-diphenyl-pyrazol erhalten wurde:



Dagegen lieferte das Methyl-phenyl-hydraxoxim (s. o.) unter Abspaltung von Methylalkohol das gewünschte Triazol³⁾, dessen Identität mit dem oben gewonnenen sichergestellt wurde.

Bei der Darstellung des Methyl-phenyl-hydraxoxims gelang es, 3 von den 4 theoretisch geforderten Stereoisomeren vom Schmp. 126°, 150—151° und 164—165° zu fassen, von denen allerdings das mittlere nach der Darstellung des stabilsten vom Schmp. 164—165° nie wieder erhalten wurde. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt lagerte sich der Körper vom Schmp. 126° in den vom Schmp. 150—151° um. Nachdem aber einmal die bei 164—165° schmelzende Modifikation dargestellt war, ging das labile Produkt vom Schmp. 126° sofort in das stabile Produkt vom Schmp. 164—165° über, ohne daß jemals wieder die Bildung des Zwischenproduktes beobachtet wurde.

Daß es sich bei diesen drei Formen nicht um eine Unterschiedlichkeit in der intermolekularen Anordnung im Krystallgitter (Polymorphie) handelt, sondern um eine intramolekulare, ergab sich u. a. aus der verschiedenen Löslichkeit der Natriumsalze der Hydraxoxime. Außerdem bildete sich das Triazol aus diesen Stereoisomeren mit verschiedener Geschwindigkeit. Während der Körper vom Schmp. 126° schon beim Aufkochen mit Essigsäureanhydrid den Ringschluß einging, wurde unter gleichen Versuchsbedingungen aus den beiden anderen Formen ein Oxim-acetat vom Schmp. 119° gewonnen, das sich erst nach $\frac{1}{4}$ -stdg. Kochen mit Essigsäureanhydrid in das Triazol umwandelte. Da die Versuche der Beckmannschen Oxim-Umlagerung keine eindeutigen Resultate lieferten, wagen wir nicht, konfigurateive Entscheidungen zu fällen.

Der Justus-Liebig-Gesellschaft, deren Unterstützung wir uns erfreuen, sprechen wir unseren besten Dank aus.

²⁾ Die α, β, γ -substituierten Isoxazole sind allgemein durch große Beständigkeit ausgezeichnet.

³⁾ vergl. A. 262, 265 [1891].

Beschreibung der Versuche.

α -Phenyl- α' -benzoyl-aceton.

Nach Meisenheimer⁴⁾: Zu einer Lösung von 20 g Desoxy-benzoin in 400 ccm absol. Äther fügt man 12 g gepulvertes Natriumamid, kocht sie im Wasserstoffstrom 6 Stdn. und drückt sie unter Wasserstoff in eine eisgekühlte Lösung von 20 ccm Acetylchlorid in 100 ccm Äther. Nach dem Durchschütteln mit Wasser und verd. Soda-Lösung verdampft man den Äther und verreibt den Rückstand mit Alkohol. Ausbeute 12 g. Aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 99—99.5⁰. Eisenchlorid gibt keine (!) Färbung.

0.1855 g Sbst.: 0.5501 g CO₂, 0.1026 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₂. Ber. C 80.7, H 5.9. Gef. C 80.9, H 6.2.

Erhitzt man das Diketon in alkalischer oder soda-alkalischer oder neutraler Lösung mit Hydroxylamin, so gewinnt man quantitativ die langen Nadeln des Desoxy-benzoin-oxims vom Schmp. 96—97⁰. Beim Oximieren in saurer Lösung unter mannigfach abgeänderten Versuchsbedingungen erhält man entweder das Ausgangsprodukt zurück oder uneinheitliche Gemische.

Phenyl-hydrazon des α -Isonitroso- α' -benzoyl-acetons.

Zu einer ätherischen Lösung von 0.5 g Isonitroso-*keton*⁵⁾ fügt man tropfenweise die berechnete Menge Phenyl-hydrazin. Aus Alkohol gelbe Prismen vom Schmp. 170—171⁰ unter Zersetzung.

0.070 g Sbst.: 13.0 ccm N (20⁰, 743 mm). — C₁₆H₁₅O₂N₃. Ber. N 14.9. Gef. N 14.9.

Beim Aufkochen mit Natronlauge, alkohol. Salzsäure oder Essigsäureanhydrid oder beim Erhitzen über den Schmelzpunkt bildet sich das 3-Methyl-4-nitroso-1.5-diphenyl-pyrazol⁶⁾.

Methyl-phenyl-hydrazon des α -Isonitroso- α' -benzoyl-acetons.

a) 2 g α -Isonitroso- α' -benzoyl-aceton in Äther versetzt man mit 1.5 g reinem *asymm.* Methyl-phenyl-hydrazin. Über Nacht fallen große, drusenförmig verwachsene, gelbe Prismen vom Schmp. 126⁰ aus, die auch nach dem Umkrystallisieren aus verd. Methylalkohol den Schmelzpunkt nicht mehr ändern. Ausbeute 0.5 g.

0.0844 g Sbst.: 10.8 ccm N (21⁰, 745 mm). — C₁₇H₁₇O₂N₃. Ber. N 14.2. Gef. N 14.2.

b) Aus der Mutterlauge gewinnt man beim Eindampfen ein zähes Öl das erstarrt; 2.5 g. Aus verd. Methylalkohol gelbe, prismatische Nadelchen vom Schmp. 150—151⁰.

0.0903 g Sbst.: 11.6 ccm N (21⁰, 742 mm). — C₁₇H₁₇O₂N₃. Ber. N 14.2. Gef. N 14.2.

Direkte Darstellung: 6 g Isonitroso-*keton* und 4 g *asymm.* Methyl-phenyl-hydrazin kocht man 20 Min. in Methylalkohol. Nach Zugabe von Wasser krystallisiert das fast reine Isomere vom Schmp. 150⁰ in einer Ausbeute von 80—85% der Theorie.

c) Als man 11 g Isonitroso-*keton* mit 7 g *asymm.* Methyl-phenyl-hydrazin in Methylalkohol 30 Min. kochte, gewann man in 80-proz. Ausbeute dicke, citronengelbe Prismen, die bei 164—165⁰ schmelzen.

0.1040 g Sbst.: 13.2 ccm N (17⁰, 743 mm). — C₁₇H₁₇O₂N₃. Ber. N 14.2. Gef. N 14.3.

⁴⁾ B. 54, 3203 [1921].

⁵⁾ A. 325, 136 [1902].

⁶⁾ B. 40, 672 [1907].

Acetat des α -Isonitroso- α' -benzoyl-aceton-Methyl-phenyl-hydrazons.

Nach dem Aufkochen der Lösungen der Stereoisomeren b und c in Essigsäure-anhydrid krystallisiert man das Acetat aus Methylalkohol um. Orangefarbene Nadeln vom Schmp. 119⁰.

0.1017 g Sbst.: 11.5 ccm N (15⁰, 729 mm). — $C_{19}H_{19}O_3N_3$. Ber. N 12.5. Gef. N 12.6.

Bei der Verseifung des Acetates mit Alkalien (kaltem Natriummethylat in Methylalkohol) oder Säuren entsteht das c-Stereoisomere vom Schmp. 164—165⁰.

3-Methyl-4-benzolazo-5-phenyl-isoxazol.

Eine alkohol. Lösung von 14 g α -Benzolazo- α' -benzoyl-aceton⁷⁾ erhitzt man 3 Stdn. mit 8 g Hydroxylamin-Chlorhydrat und läßt auskrystallisieren. Ausbeute 95% d. Th. Rotgelbe Prismen vom Schmp. 99—99.5⁰.

0.1225 g Sbst.: 0.3267 g CO₂, 0.0559 g H₂O. — 0.2695 g Sbst.: 37.8 ccm N (14⁰, 748 mm).

$C_{16}H_{13}ON_3$. Ber. C 73.0, H 5.0, N 16.0. Gef. C 72.8, H 5.1, N 16.1.

Beim Erhitzen im Schwefelsäure-Bad tritt bei 180⁰ unter heftigem Aufschäumen die Isomerisierung zu dem unten beschriebenen Triazol ein, wobei das Thermometer bis auf 240⁰ getrieben wird. Beim Kochen des Isoxazols in Lösungsmitteln (Xylol, Essigsäure-anhydrid), deren Siedepunkte unter dem Zers.-Pkt. 180⁰ liegen, bleibt auch nach 24-stdg. Erhitzen das Isoxazol unverändert. Dagegen tritt in höhersiedenden Solvenzien, wie Phenol, Dimethyl-anilin oder Nitro-benzol, Verschmierung nach längerem Kochen ein.

2-Phenyl-4-methyl-5-benzoyl-triazol-(1.2.3).

I). Die drei stereoisomeren Formen des α -Isonitroso- α' -benzoyl-aceton-Methyl-phenyl-hydrazons liefern (a schon bei kurzem Aufkochen) nach 1/2-stdg. Kochen in Essigsäure-anhydrid das Triazol in einer Ausbeute von 80% d. Th. Aus Methylalkohol farblose Nadeln vom Schmp. 74⁰.

0.1954 g Sbst.: 0.5240 g CO₂, 0.0878 g H₂O. — 0.1277 g Sbst.: 18.1 ccm N (20⁰, 745 mm).

$C_{16}H_{13}ON_3$. Ber. C 73.0, H 5.0, N 16.0. Gef. C 73.1, H 5.0, N 15.9.

II). Man destilliert 3-Methyl-4-benzolazo-5-phenyl-isoxazol, dem etwas Cu-Pulver beigegeben ist, in kleinen Portionen im Vakuum (15 mm), wobei nach lebhafter Reaktion das isomere Triazol bei etwa 235⁰ übergeht. Ausbeute 70% d. Th. Aus Methylalkohol unter Zusatz von Tierkohle farblose Nadeln vom Schmp. 74⁰, die mit dem nach I). dargestellten Präparat keine Schmelzpunkts-Depression geben.

p-Nitrophenyl-hydrazon des 2-Phenyl-4-methyl-5-benzoyl-triazols-(1.2.3).

Zu einer alkohol. Lösung des Triazols gibt man eine alkoholisch-wäßrige Lösung äquimolekularer Mengen *p*-Nitrophenyl-hydrazin und Natriumacetat, kocht auf und krystallisiert das ausgefallene Hydrazon aus Benzol um. Kleine gelbe Prismen vom Schmp. 231—231.5⁰.

0.1054 g Sbst.: 20.0 ccm N (20⁰, 744 mm). — $C_{22}H_{18}O_2N_6$. Ber. N 21.1. Gef. N 21.1.

Marburg, Chem. Institut d. Universität.

⁷⁾ B. 21, 1705 [1888].