

HORST GNICHTEL

Über die Darstellung von α -Amino-ketoximen durch Hydrazinolyse von α -Phthaloylamino-ketoximen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Freien Universität Berlin

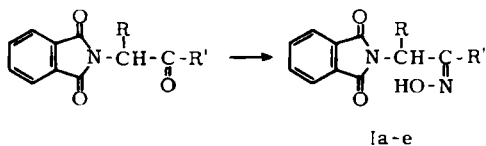
(Eingegangen am 1. August 1964)

Durch Umsetzung von α -Phthaloylamino-ketonen mit Hydroxylamin wurden *syn*-Oxime erhalten, deren Hydrazinolyse zu *anti*- α -Amino-ketoximen führte. Der Konfigurationswechsel, vor allem zum *anti*- α -Amino-acetophenonoxim, wird als Folge sterischer Behinderung der Oximgruppe durch die intermediär gebildeten Phthalamidsäurehydrazide bzw. Phthalazinderivate erklärt.

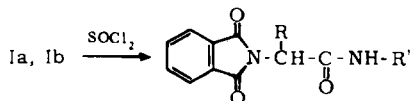
In jüngster Zeit haben H. P. FISCHER und C. A. GROB¹⁾ sich mit der Darstellung der isomeren *N*-substituierten Phenacylaminoxime befaßt. Dieses Verfahren ist auf die unsubstituierten Verbindungen nicht anwendbar.

Die drei in der Literatur beschriebenen unsubstituierten Aminoketoxime wurden entweder aus den Aminoketon-hydrochloriden mit Hydroxylamin^{2,3)} oder aus α -Chloroxim mit alkoholischem Ammoniak⁴⁾ erhalten. Da Aminoketone sehr leicht kondensieren, wurde die Darstellung der Oxime aus den α -Phthaloylamino-ketoximen nach der Gabriel-Synthese für primäre Amine durchgeführt. Der Phthaloylrest läßt sich durch Hydrazinolyse sehr schonend entfernen, so daß eine Reaktion an der Oximgruppe nicht zu befürchten war. α -Phthaloylamino-ketone lassen sich aus Phthalimidkalium und α -Halogen-ketonen⁵⁾ oder aus Phthaloylaminosäurechloriden und Aromaten nach der Friedel-Crafts-Synthese⁶⁾ leicht erhalten.

Die α -Phthaloylamino-ketoxime wurden hier durch zweistündiges Kochen der Ketone mit Hydroxylammoniumchlorid in Pyridin/Äthanol erhalten. Die Konfiguration der aromatischen Verbindungen konnte durch die Beckmann-Umlagerung bestimmt werden.



- a: R = H, R' = C₆H₅
 b: R = CH₃, R' = C₆H₅
 c: R = R' = CH₃
 d: R, R' = -(CH₂)₄-
 e: R = H, R' = CH₃



1) Helv. chim. Acta **45**, 2528 [1962].

2) S. GABRIEL und G. ESCHENBACH, Ber. dtsh. chem. Ges. **30**, 1127 [1897].

3) S. L. REID und D. B. SHARP, J. org. Chemistry **26**, 2567 [1961].

4) O. WALLACH, Liebigs Ann. Chem. **262**, 328 [1891].

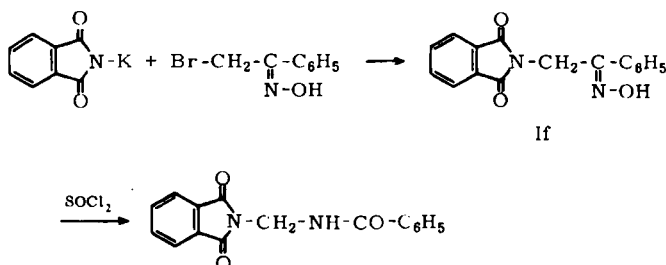
5) C. GOECKEMEYER, Ber. dtsh. chem. Ges. **21**, 2684 [1888].

6) S. GABRIEL, Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 2648 [1907].

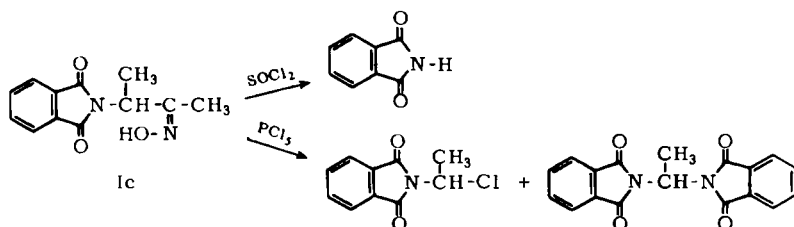
α -Phthaloylamino-acetophenonoxim (Ia) und α -Phthaloylamino-propiofenonoxim (Ib) lagerten sich mit Thionylchlorid in die entsprechenden Phthaloylamino-säureanilide um. Nach J. MEISENHEIMER⁷⁾ kommt ihnen also die *syn*-Konfiguration zu, d. h., die Oxim-Hydroxylgruppe zeigt zur Phthalimidgruppe hin (Ia-e).

Die Umsetzung von α -Phthaloylamino-acetophenon und Hydroxylammoniumchlorid in reinem Pyridin bei Raumtemperatur nach FLES und Mitarbb.⁸⁾ führt dagegen zu einer Mischung beider Isomeren.

Zum Vergleich wurde aus *anti*- α -Brom-acetophenonoxim⁹⁾ und Phthalimid-kalium ein Oxim (If) erhalten, das sich in *N*-Phthalimidomethyl-benzamid umlagern ließ. Die *anti*-Konfiguration ist demnach bei der Gabriel-Synthese erhalten geblieben.



Bei den drei aliphatischen Verbindungen 3-Phthalimido-butanon-(2)-oxim (Ic), 2-Phthalimido-cyclohexanonoxim (Id) und Phthalimido-acetonoxim (Ie) tritt unter den Bedingungen der Beckmann-Umlagerung Spaltung des Moleküls ein. Mit Thionylchlorid führt der Zerfall zum Phthalimid. Mit Phosphorpentachlorid jedoch lieferte das Oxim Ic *N*-[α -Chlor-äthyl]-phthalimid und 1.1-Bis-phthalimido-äthan. Die Konfiguration läßt sich auf diesem Wege nicht ableiten.



Deshalb wurde versucht, die Konfiguration dieser Oxime durch die Konzentrationsabhängigkeit der IR-Hydroxylabsorption zu bestimmen. *syn*-Phthalimidoketoxime sollten zum Unterschied von den *anti*-Isomeren innere Wasserstoffbrücken zwischen Oxim-Hydroxyl und Phthaloylrest bilden können. Bei den *syn*- (Ia) und *anti*- α -Phthaloylamino-acetophenonoximen (If) wurden die Hydroxylabsorptionen in Chloro-

7) Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 3206 [1921].

8) D. FLES, M. DADIC, A. MARKOVAC-PRPIC und M. FLES, J. org. Chemistry **26**, 4840 [1961].

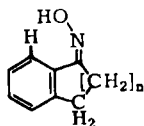
9) H. KORTEN und R. SCHOLL, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 1907 [1901].

form untersucht. If zeigt bereits in 5-proz. Lösung die Absorption der freien Hydroxylgruppe bei 3580/cm. Ia absorbiert in dieser Konzentration bei 3330/cm, von der gebundenen Hydroxylgruppe herrührend. Daneben tritt in geringem Umfang noch eine Bande bei 3560/cm auf. Wird auf 0.5% verdünnt, so erscheint nur die Absorption der freien Hydroxylgruppe bei 3560/cm. Es ist also bei der *syn*-Verbindung eine wesentlich größere Konzentrationsabhängigkeit als bei dem *anti*-Isomeren zu beobachten. Phthaloylamino-butanonoxim Ic und Phthaloylamino-cyclohexanonoxim Id absorbieren in 5-proz. Lösung bei 3390 bzw. 3360/cm, so daß ihnen analog die *syn*-Konfiguration zugeordnet werden muß. Beim Phthaloylamino-acetonoxim (Ie) läßt sich keine klare Entscheidung über die Zuordnung seiner Konfiguration treffen.

Die Hydrazinolyse von *N*-Alkyl-phthalimiden wurde erstmalig von R. RADENHAUSEN¹⁰⁾ beobachtet und später von H. R. ING und R. H. F. MANSKE¹¹⁾ untersucht. Die Reaktion wird durch Wasserstoff- wie durch Hydroxyl-Ionen katalysiert¹²⁾.

Die Phthaloylamino-ketoxime bildeten mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung, 20 Stdn. bei 40–50° belassen, Phthalamidsäurehydrazide, die in zwei Fällen isoliert wurden (IIa und c). Nach 1/2 stdg. Kochen und Zugabe der äquivalenten Menge Salzsäure wurden die Aminoketoxim-hydrochloride IIIa–e erhalten.

Die Konfiguration der Aminoketoxime läßt sich bei den aromatischen Verbindungen durch die Ultraviolettabsorption bestimmen. HUISGEN und Mitarbb.¹³⁾ haben nachgewiesen, daß bei Benzcyclanonoximen der *ortho*-ständige Wasserstoff des Benzolringes die *syn*-ständige Oximgruppe behindert und sie aus der Benzolebene herausdreht. Die gestörte Konjugation zwischen Benzolring und Oxim-Doppelbindung bedingt Absorption bei kleineren Wellenlängen und mit niedrigerer Extinktion als bei der ungehinderten *anti*-Form. Für die Aminoketoxim-Derivate tritt die gleiche Behinderung bei den *anti*-Phenacylaminoximen ein, wie H. P. FISCHER und C. A. GROB¹⁴⁾ gezeigt haben.



Das durch Hydrazinolyse erhaltene α -Amino-acetophenonoxim-hydrochlorid (IIIa) absorbiert bei 231.0 nm ($\log \epsilon = 3.97$), also um 14.5 nm kürzerwellig als das aus dem Aminoketon und Hydroxylamin erhaltene *syn*-Isomere²⁾ ($\lambda_{\max} = 245.5$ nm, $\log \epsilon = 4.05$) (Abbild.). Auch die Extinktion hat die gleiche Größenordnung wie die der substituierten *anti*-Phenacylaminoxime¹⁴⁾.

α -Amino-propiofenonoxim-hydrochlorid (IIIb) hat gemäß seiner Absorption bei 233 nm ($\log \epsilon = 3.84$) ebenfalls *anti*-Konfiguration.

Nach P. PFEIFFER und J. RICHARZ¹⁵⁾ werden Schwermetallkomplexe von Aminoximen ausschließlich von den *anti*-Isomeren gebildet. Die Oximgruppe reagiert

10) J. prakt. Chem. **52**, 446 [1895].

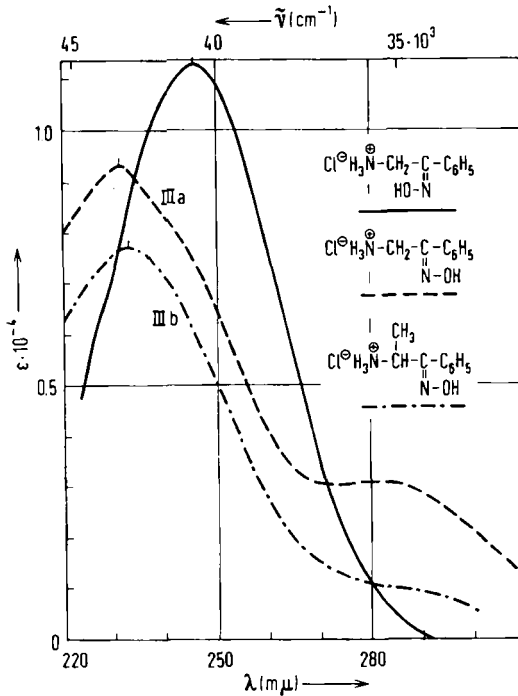
11) J. chem. Soc. [London] **1926**, 2348.

12) A. F. ROSENTHAL, J. org. Chemistry **22**, 89 [1957].

13) R. HUISGEN, W. RAPP, I. UGI, H. WALZ und E. MERGENTHALER, Liebigs Ann. Chem. **586**, 8 [1954].

14) Helv. chim. Acta **45**, 2530 [1962].

15) Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 104 [1928].

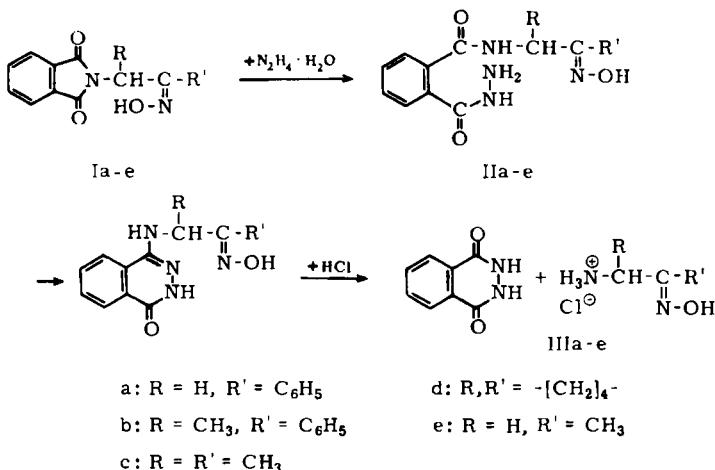


UV-Absorptionsspektren in Äthanol von *anti*- (III a) und *syn*- α -Amino-acetophenoxim-hydrochlorid sowie *anti*- α -Amino-propiofenoxim-hydrochlorid (III b)

hierbei in der Imin-Oxid-Form¹⁶⁾. *syn*-Isomere bilden keine Komplexe. Die durch Hydrazinolyse erhaltenen Aminoketoxim-hydrochloride III a und b und die aliphatischen Verbindungen 3-Amino-butanon-(2)-oxim- (III c), 2-Amino-cyclohexanonoxim- (III d) und Aminoacetoxim-hydrochlorid (III e) bilden mit $\text{Fe}^{2\oplus}$ rotbraune, mit $\text{Cu}^{2\oplus}$ violette, mit $\text{Ni}^{2\oplus}$ zitronengelbe und mit $\text{Co}^{2\oplus}$ goldgelbe Komplexe in schwach alkalischem Medium; demnach kommt ihnen die *anti*-Konfiguration zu.

Die Stabilität der *anti*-Aminoketoxime hängt stark von den Substituenten R und R' ab. *anti*-Aminoacetophenoxim ist als Hydrochlorid beständig. Durch Neutralisieren und beim Kochen in alkoholischer Lösung lagert es sich in die *syn*-Form um. Beim Aminopropiofenoxim dagegen ist die *anti*-Form stabil. Das *syn*-Isomere konnte bisher nicht erhalten werden. Der Methylrest in α -Stellung behindert hier im Verein mit der Aminogruppe die Oximgruppe stärker als der Phenylrest. Auf die gleiche Ursache dürfte die große Stabilität der drei aliphatischen Verbindungen III c–e zurückzuführen sein. Bei diesen ist die *anti*-Form als freie Base sogar destillierbar.

¹⁶⁾ R. K. MURMANN, J. Amer. chem. Soc. **79**, 521 [1957].



Die Hydrazinolyse von Phthalimiden führt über verschiedene Zwischenprodukte. In der ersten Stufe bildet sich ein Phthalamidsäure-hydrazid^{17, 18, 19)}, durch Kochen in Äthanol nach ING und MANSKE¹¹⁾ dann ein 1-Amino-phthalazinon-(4)-Derivat, das von CEREZO und OLAY¹⁷⁾ bei *N*-Alkyl-phthalimiden nachgewiesen und von O. KLAMERT²⁰⁾ isoliert werden konnte. Dieses wird anschließend hydrolytisch gespalten.

Aus den Phthalimido-ketoximen konnten nach 20stdg. Einwirkung von Hydrazinhydrat die entsprechenden Phthalamidsäure-hydrazide IIa und c isoliert werden. IIc bildet in alkoholischer Lösung einen gefärbten Kupfer-Komplex. Es hat sich also bereits hier die *anti*-Form gebildet.

Die Entstehung von *anti*-Aminoacetophenonoxim unabhängig von der Konfiguration der Ausgangsverbindung spricht dafür, daß eine sterische Behinderung der *syn*-ständigen Oximgruppe die Ursache des Konfigurationswechsels bei der Hydrazinolyse ist. Am Kalottenmodell läßt sich zeigen, daß das Hydrazid II und besonders der Phthalazinrest stärker hindernd wirken als der Benzolring, die *anti*-Form also begünstigt ist. Bereits beim *N*-Methyl-*N*-phenyl-phenacylaminnoxim wurde festgestellt¹⁾, daß große Substituenten am Stickstoff die Bildung der *syn*-Form behindern können.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Substanzen wurden bei 80°/1 Torr getrocknet. Die Schmp. sind korrigiert. UV-Spektren wurden mit dem Spektrographen DK 2 der Fa. Beckman, die IR-Spektren in KBr mit dem Gerät der Fa. Leitz aufgenommen.

3-Phthaloylamino-butanon-(2): 18.6 g *Phthalimid-kalium*, 15 ccm *3-Brom-butanon-(2)* und 25 ccm Xylol wurden unter Rühren und Rückfluß auf 120–130° erhitzt. Nach 1 Stde. wurde das Xylol mit Wasserdampf abgetrieben. Der ölige Rückstand erstarrte. Ausb. 18 g (84%). Aus Äthanol Nadeln vom Schmp. 85.5–86.5°.

C₁₂H₁₁NO₃ (217.2) Ber. C 66.35 H 5.10 N 6.45 Gef. C 66.33 H 5.37 N 6.09

¹⁷⁾ J. CEREZO und E. OLAY, An. Soc. españ. Física Quím. **32**, 1090 [1934], C. **1935** I, 2974.

¹⁸⁾ H. D. K. DREW und H. HATT, J. chem. Soc. [London] **1937**, 16.

¹⁹⁾ H. J. BARBER und W. R. WRAGG, J. chem. Soc. [London] **1947**, 1331.

²⁰⁾ Chem. Ber. **84**, 254 [1951].

Darstellung der Phthaloylamino-ketoxime I

10 mMol α -Phthaloylamino-*keton* und 1.0 g *Hydroxylammoniumchlorid* wurden in 20 ccm Pyridin/Äthanol (1:1) 2 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Abdampfen zur Trockne i. Vak. wurde mit Wasser verrieben und aus Äthanol umkristallisiert (Tab. 1).

anti- α -Phthaloylamino-acetophenonoxim (If): 3.75 g *Phthalimid-kalium* und 4.5 g *anti- α -Brom-acetophenonoxim*⁹⁾ (Schmp. 92°) wurden in 50 ccm Dimethylformamid 3 Stdn. bei Raumtemp. gerührt, dann 1 Stde. auf 60° erwärmt und über Nacht stehengelassen. Dann wurde i. Vak. eingedampft, der Rückstand in Chloroform aufgenommen, mit Wasser gewaschen und eingedampft. Aus Äthanol Schmp. 210–212°, Ausb. 77%. IR-Spektrum: 3380 (ss), 1775 (m), 1715 (ss), 996 (ss)/cm.

$C_{16}H_{12}N_2O_3$ (280.3) Ber. C 68.56 H 4.32 N 10.00 Gef. C 69.29 H 4.09 N 10.33

Beckmannsche Umlagerung der α -Phthaloylamino-ketoxime

1. 1.0 g *Oxim* und 30 ccm *Thionylchlorid* erhitzte man 5 Min. auf dem siedenden Wasserbad, destillierte das überschüss. Thionylchlorid ab und zersetzte mit Wasser.

2. 10 mMol *Oxim* und 2.5 g *Phosphorpentachlorid* wurden in absol. Äther aufgeschlämmt und nach 1/2 Stde. zum Sieden erhitzt. Nach Zersetzen mit Wasser wurde die Ätherphase gewaschen und konzentriert.

Ia ergab nach 1. *Phthaloylglycinanilid*, Ausb. 90%, Schmp. 231–232° (Lit.²¹⁾: 231–232°).

Ib lieferte nach 1. und 15 Min. Erhitzen *DL-Phthaloylalaninanilid*, Ausb. 50%, Schmp. 157–159° (aus wäbr. Äthanol) (Lit.²²⁾: Schmp. 162°).

Ic ergab nach 1. *Phthalimid* und nach 2. folgende Verbindungen: *N-(α -Chlor-äthyl)-phthalimid*, aus Ligroin Schmp. 106–107° (Lit.²³⁾: 110–111°).

$C_{10}H_8ClNO_2$ (209.6) Ber. N 6.68 Gef. N 6.50

1.1-Bis-phthalimido-äthan, Schmp. 186–187° (aus Äthanol). IR-Spektrum: 1764 (ss), 1706 (ss), 1695 (ss), 1460 (s), 722 (ss), 714 (ss)/cm.

$C_{18}H_{12}N_2O_4$ (320.3) Ber. C 67.50 H 3.78 N 8.75 Gef. C 67.97 H 3.87 N 8.78

Aus *Ic* entstand nach 1. *Phthalimid*, Schmp. 236°, und aus *If* bildeten sich nach 1. *Phthalimid* (55%) und *N-Phthalimidomethyl-benzamid* (35%), aus Äthanol Schmp. 184–185° (Lit.: 184°^{24, 25}, 186°²⁶). IR-Spektrum: 3300 (s), 1764 (s), 1701 (ss), 1642 (ss), 1522 (ss)/cm.

$C_{16}H_{12}N_2O_3$ (280.3) Ber. C 68.56 H 4.32 N 10.00 Gef. C 69.20 H 4.28 N 10.45

Hydrazinolyse der α -Phthaloylamino-ketoxime

N-[β -Oximino- β -phenyl-äthyl]-phthalamidsäure-hydrazid (IIa): 2.8 g *Ia* in 50 ccm Äthanol und 0.5 ccm *Hydrazinhydrat* wurden über Nacht bei 40–50° stehengelassen. Es kristallisierten 1.95 g *IIa* aus. Zers.-P. 153–155° unter Rotfärbung. IR-Spektrum: 3240 (ss), 3185 (ss), 1630 (ss), 1327 (ss), 939 (s)/cm.

$C_{16}H_{16}N_4O_3$ (312.3) Ber. C 61.53 H 5.16 N 17.94 Gef. C 61.49 H 5.48 N 18.10

²¹⁾ F. E. KING, J. W. CLARK-LEWIS und ROY WADE, J. chem. Soc. [London] 1957, 886.

²²⁾ TH. WIELAND und R. SEHRING, Liebigs Ann. Chem. 569, 122 [1950].

²³⁾ KIYOSHI KATO, J. chem. Soc. Japan, ind. Chem. Sect. 59, 1006 [1956], zitiert nach C. 1957, 11568.

²⁴⁾ R. ODA, SH. TANIMOTO, M. NOMURA, T. NISCHIMURO und K. KYO, J. chem. Soc. Japan, ind. Chem. Sect. 60, 18 [1957], zitiert nach C. 1957, 5252.

²⁵⁾ R. P. LINSTAD, B. R. SHEPHARD und B. C. L. WEEDON, J. chem. Soc. [London] 1951, 2854.

²⁶⁾ H. HELLMANN und G. HAAS, Chem. Ber. 90, 52 [1951].

Tab. 1. Dargestellte α -Phthaloylamino-ketoxime Ia—e

Ausgangsketon	Oxim Kristallform	% Ausb. Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen C H N	IR-Spektrum (cm ⁻¹)
α -Phthaloylamino-acetophenon ^{5,6)}	Ia	78.8	C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O ₃	Ber. 68.56 4.32 10.00	3333 (ss), 1770 (m), 1730 (ss),
	Nadeln	157—158°	(280.3)	Gef. 68.67 4.41 9.58	990 (m), 940 (ss), 770 (ss)
α -Phthaloylamino-propiofenon ²⁷⁾	Ib	97	C ₁₇ H ₁₄ N ₂ O ₃	Ber. 69.38 4.80 9.52	3400 (ss), 1770 (m), 1695 (ss),
		192—193°	(294.3)	Gef. 69.38 4.60 9.50	960 (ss)
3-Phthaloylamino-butanon-(2)	Ic	97	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O ₃	Ber. 62.06 5.21 12.06	3410 (ss), 1780 (m), 1690 (ss),
	Nadeln	182—183°	(232.3)	Gef. 62.09 5.86 11.69	987 (m), 952 (s)
2-Phthaloylamino-cyclo- hexanon ²⁸⁾	Id	82	C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₃	Ber. 65.09 5.47 10.85	3333 (ss), 1750 (m), 1680 (ss),
	Nadeln	170—171°	(258.3)	Gef. 64.65 6.08 11.32	945 (ss)
Phthaloylaminoacetone ²⁹⁾	Ie	81	C ₁₁ H ₁₀ N ₂ O ₃	Ber. 60.55 4.62 12.84	3310 (s), 1770 (m), 1705 (ss),
	Nadeln	191—192°*)	(218.2)	Gef. 60.69 4.98 13.16	1020 (s), 985 (m), 948 (m), 921 (m)

*) Das nach GOEBECKEMEYER²⁹⁾ erhaltene Oxim hatte nach zweimaligem Umkristallisieren den Schmp. 190—192° (Lit.: 172°).

27) S. GABRIEL, Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 248 [1908].

28) D. Y. CURTIS und S. SCHMUKLER, J. Amer. chem. Soc. 77, 1105 [1955].

29) S. GABRIEL und J. COLMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 3805 [1902].

Tab. 2. Dargestellte *anti*- α -Amino-ketoxim-hydrochloride

Verbindung	% Ausb. Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen C H Cl N	UV-Spektrum λ_{\max} [nm] (log ϵ)	IR-Spektrum (cm ⁻¹)
IIIa ^a	70 177—179°	C ₈ H ₁₁ N ₂ O]Cl (186.7)	Ber. 19.00 15.01 Gef. 18.76 14.69	231 (3.97) (Äthanol)	3497 (s), 3000—3300 (ss), 1626 (m), 1597 (m), 971 (ss)
IIIb	44 218—219°	C ₉ H ₁₃ N ₂ O]Cl (200.7)	Ber. 53.86 6.53 Gef. 53.50 6.60	233 (3.84) (Äthanol)	3297 (ss), 2985 (ss), 1600 (m), 1580 (m), 966 (ss)
freies Oxim ^b	Nadeln 105—106°	C ₉ H ₁₂ N ₂ O (164.2)	Ber. 65.83 7.37 Gef. 65.18 7.51	228.5 (3.82) (Äthanol)	3300 (m), 3247 (m), 2740 (s), 1592 (m), 1570 (m), 962 (ss)
IIIc	82 160—162°	C ₄ H ₁₁ N ₂ O]Cl (138.6)	Ber. 25.58 20.22 Gef. 25.84 20.06	3378 (ss), 3030 (ss), 1592 (ss), 1200 (s), 950 (ss)	
III ^d	85 219°e	C ₆ H ₁₃ N ₂ O]Cl (164.7)	Ber. 43.77 7.96 21.33 17.01 Gef. 44.16 7.74 21.62 17.00	3226 (ss), 2850 (ss), 1575 (s), 1497 (s), 961 (ss)	
freies Oxim ^d	103—104°	C ₆ H ₁₂ N ₂ O (128.2)	Ber. 56.21 9.44 Gef. 56.56 9.52	3390 (m), 3330 (w), 2700—2900 (ss), 1597 (s), 950 (ss)	
IIIe	80.5 156° (Nadeln)	C ₃ H ₉ N ₂ O]Cl (124.6)	Ber. 28.92 7.28 28.46 22.49 Gef. 28.98 7.47 28.46 22.51	3185 (ss), 2900 (ss), 1575 (s), 1230 (s), 988 (ss), 940 (s)	
freies Oxime ^e	65—66° (aus Benzol)	C ₃ H ₈ N ₂ O (88.1)	Ber. 40.89 9.15 Gef. 40.59 8.54	3380 (ss), 2850 (ss), 1600 (ss), 995 (ss), 930 (ss)	

a) Aus Ia oder If.

b) Durch Neutralisieren einer wäbr. Lösung von IIIb mit verd. Ammoniak und Umkristallisieren aus Äthanol.

c) Lit. b); Schmp. 225°.

d) Aus dem Hydrochlorid mit CH₃ONa und Destillation bei 0.1 Torr.e) Aus 1.2 g IIIe und 10 cm³ n-CH₃ONa in CH₃OH. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde bei 0.1 Torr destilliert. Das Oxim kristallisiert durch Zugabe von Äther.

anti-N-[\beta-Oximino- α -methyl-propyl]-phthalamidsäure-hydrazid (IIc): Eine Lösung von 2.3 g *Ic* in Äthanol und 0.5 ccm *Hydrazinhydrat* wurden 24 Stdn. bei 40° stehengelassen. Vom ausgefallenen Phthalimid wurde abfiltriert und i. Vak. konzentriert. Die auskristallisierte Substanz wurde mit wenig kaltem Äthanol gewaschen. Zers.-P. 210°. IR-Spektrum: 2800 bis 3000 (ss), 1631 (ss), 1575 (ss), 1488 (ss), 1458 (ss), 1212 (s), 958 (s)/cm.

$C_{12}H_{16}N_4O_3$ (264.3) Ber. C 54.53 H 6.10 N 21.20 Gef. C 55.19 H 6.11 N 21.07

Die alkohol. Lösung bildet einen violetten Cu-Komplex.

anti- α -Amino-ketoxim-hydrochloride IIIa-e

0.01 Mol *Phthaloylaminoketoxim I* wurde in 50–100 ccm Äthanol gelöst und nach Zugabe von 0.5 ccm *Hydrazinhydrat* über Nacht bei 40–50° stehengelassen. Nach 30 Min. Kochen setzte man 10 ccm 1 *n* HCl zu, saugte nach 1 Stde. vom Unlöslichen ab, brachte bei 30° i. Vak. die Lösung zur Trockne, nahm den Rückstand in wenig Wasser auf und dampfte erneut ein. Das *anti- α -Amino-ketoxim-hydrochlorid* wurde aus Äthanol bzw. Äthanol/Äther umkristallisiert. Alle dargestellten Verbindungen (Tab. 2) bilden Schwermetallkomplexe.

syn- α -Amino-acetophenonoxim: IIIa wurde in wäbr. Lösung mit der äquiv. Menge verd. *Natronlauge* versetzt und das auskristallisierte Produkt aus Äthanol umkristallisiert. Blättchen vom Schmp. 136° (Lit.²): 140°. Die Verbindung bildet keine Schwermetallkomplexe.

$C_8H_{10}N_2O$ (150.2) Ber. C 63.98 H 6.71 N 18.65 Gef. C 64.08 H 6.36 N 18.90

UV-Spektrum: λ_{\max} 245.5 nm ($\log \epsilon = 4.08$) (Lit.¹⁴): λ_{\max} 245 nm, $\log \epsilon = 4.05$. IR-Spektrum: 3311 (m), 3257 (m), 2600 (ss, breit), 1616 (m), 1575 (s), 1294 (s)/cm.