

Notiz über die Ringstruktur von β -Cyanbrenztraubensäureester-oximen

Kálmán Harsányi und Gergely Héja

Forschungslaboratorium der Pharmazeutischen und Chemischen Werke Chinoin,
H-1325 Budapest-Ujpest 1, Pf: 110

Eingegangen am 12. März 1974

Die von β -Ketosäurenitrilen ausgehende Oximbildung kann wegen der Möglichkeit einer Ring-Ketten-Tautomerie entweder zu einem offenkettigen Oxim (1) oder zu einem Isoxazol (2 A, B, C) führen.

Bereits im vorigen Jahrhundert haben einige Autoren erkannt, daß den aus Ketosäurenitrilen mit Hydroxylamin erhaltenen Produkten – im Falle von $R = H$, $R' = C_6H_5$ ¹⁾ bzw. $R = R' = C_6H_5$ ²⁾ – eine Isoxazolstruktur (2) zugeschrieben werden kann. Einige Jahre später hatte E. Erlenmeyer jr.³⁾ jedoch bei dem aus β -Cyan- β -phenylbrenztraubensäureester und Hydroxylamin gewonnenen Produkt die Möglichkeit einer Ringform nicht in Erwägung gezogen und es als Oxim (3a) betrachtet. Diese Ansicht wurde auch in der neueren Literatur vertreten. Plieninger und Suhr⁴⁾ postulierten 1957 für die Verbindung 3a und für das von ihnen erstmals hergestellte 4-Indolylderivat 3b eine Oximstruktur, die Möglichkeit einer Ringketten-Tautomerie außer acht lassend. Auch einige Reaktionen dieser Verbindungen, wie z. B. Ester-Hydrolyse, die Decarboxylierung der entstandenen Säure und Reduktionen, wurden von der Oximform abgeleitet.

Um die Möglichkeit zu prüfen, ob im Gegensatz zu den früheren Beispielen^{1,2)} die von β -Cyanbrenztraubensäuren abgeleiteten Oxime 3a und 3b durch Wasserstoffbrückenbildung (4) stabilisiert wären und so keine Cyclisierung zu Isoxazolen (5) eingehen könnten, haben wir das nach Erlenmeyer³⁾ bereitete Produkt von β -Cyan- β -phenylbrenztraubensäureester⁵⁾ und Hydroxylamin IR- und NMR-spektroskopisch untersucht (s. Tab.).

Spektroskopische Daten von 5a

	IR (cm ⁻¹)		NMR (in CDCl ₃)			UV in 96proz. Äthanol
	KBr	CHCl ₃	δ (ppm)	Intensität		
NH ₂	3425	3500	NH ₂	4.8 s, b	2	257 nm ($\epsilon = 6657$)
	3320	3405	—O—CH ₂ —	4.34 q	2	
	3270		CH ₃	1.29 t	3	
	3218		aromat. H	7.4 s	5	
	3190					
C=O (Ester)	1728	1740				
Isoxazol, trisubstituiert	1650	1645				
	1522	1516				
	1461	1462				
C—O—C	1230	1210				

1) A. Obrégia, Liebigs Ann. Chem. **266**, 329 (1890).

2) R. Walther und P. G. Schickler, J. Prakt. Chem. (2) **55**, 305 (1897).

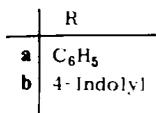
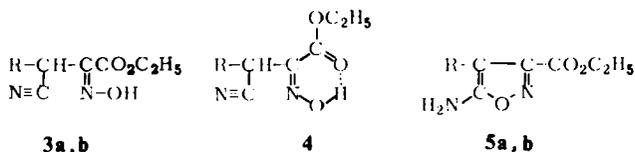
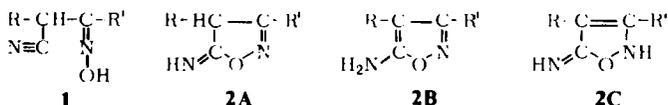
3) E. Erlenmeyer jr., Ber. Deut. Chem. Ges. **33**, 2592 (1900).

4) H. Plieninger und K. Suhr, Chem. Ber. **90**, 1980 (1957).

5) R. Adams und H. O. Calvery, Org. Syn. Coll. Vol. 2, S. 287, John Wiley, New York 1943.

Auf Grund der Spektren liegt im Produkt nicht die Oximform (**3a**), sondern eindeutig 5-Amino-4-phenyl-3-isoxazolcarbonsäure-äthylester (**5a**) vor. Im IR-Spektrum fehlt die in der Ausgangsverbindung gut identifizierbare Nitrilbande bei 2227 cm^{-1} . In Chloroformlösung zeigt das IR-Spektrum die symmetrische und antisymmetrische Valenzschwingungsbande der Aminogruppe bei 3405 und 3500 cm^{-1} . Im NMR-Spektrum fehlt das der Formel **3** entsprechende Methin-Singulett.

Betrachtet man die zu **5a** ähnliche Reaktivität des als **3b** beschriebenen Derivates, so ist anzunehmen, daß die Ringform (**5b**) auch in diesem Fall vorliegt. Abweichend von anderen α -Oximino-carbonsäureestern ließen sich diese Verbindungen glatt zu α -Aminosäureestern reduzieren⁴⁾. Die Tatsache, daß bei dieser Reduktion eine Säureamidgruppe entsteht, ist nicht — wie *Pleninger* annimmt — der Hydrolyse der Nitrilgruppe, sondern der reduktiven Spaltung der N—O-Bindung des Isoxazols zuzuschreiben⁶⁾.



Für die Aufnahme der Spektren danken wir den Herren *P. Dvortsák* und *K. Horváth*.

⁶⁾ *N. K. Kochetkov* und *S. D. Sokolov* in *Advances in Heterocyclic Chemistry*, ed. *A. R. Katritzky*, Bd. 2, S. 415, Academic Press, New York und London 1963.