

Die Beckmann-Reaktion bei phenylsubstituierten 1,3-Dioximen

Horst Gnichtel* und Ulrich Boehringer

Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin,
Takustr. 3, D-1000 Berlin 33

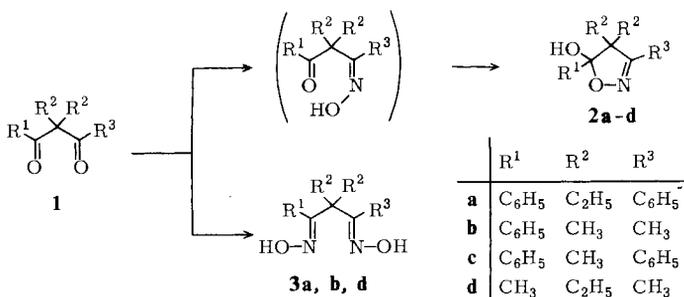
Eingegangen am 25. Juli 1979

Aus den 1,3-Diketonen **1a–c** werden mit Hydroxylammoniumchlorid überwiegend Isoxazolin-5-ole **2a–c** neben den Dioximen **3a** und **b** gebildet. Die *anti* (*E,E*)-Konfiguration dieser Dioxime wurde aus den UV- und ¹H-NMR-Spektren bestimmt. Die Beckmann-Reaktion von **3a**, **b** und **d** führt zu 4*H*-Pyrazol-*N*-oxiden **4a**, **b** und **d**. 1,3-Bis(hydroxyimino)-1,3-diphenyl-2-propanon (**6**) hat *amphi* (*Z,E*)-Konfiguration, wie das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt; **6** fragmentiert bei der Beckmann-Reaktion.

The Beckmann Reaction of Phenyl-substituted 1,3-Dioximes

The 1,3-diketones **1a–c** react with hydroxylammonium chloride to give isoxazolin-5-ols **2a–c** predominantly, in addition to dioximes **3a** and **b**, respectively. The *anti* (*E,E*) configuration of the dioximes was established by UV and ¹H NMR. By Beckmann reaction of **3a**, **b** and **d**, 4*H*-pyrazole *N*-oxides **4a**, **b** and **d** were formed. The *amphi* (*Z,E*) configuration of 1,3-bis(hydroxyimino)-1,3-diphenyl-2-propanone (**6**) was established by ¹³C NMR.

Bei der Beckmann-Reaktion der Dioxime peralkylierter aliphatischer 1,3-Diketone fanden wir, daß sie mit Thionylchlorid in flüssigem Schwefeldioxid in 4*H*-Pyrazol-*N*-oxide übergehen, wobei als Nebenprodukt das entsprechende Pyrazol auftritt¹⁾. Es zeigte sich jedoch, daß die Reaktion besser in Chloroform durchgeführt werden kann, da so die Reduktion des *N*-Oxids durch SO₂ unterbleibt.



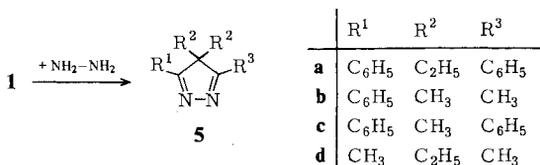
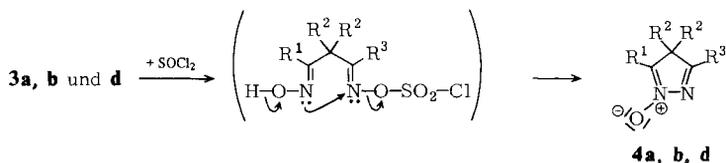
Die Umsetzung aliphatischer 1,3-Diketone mit einem Überschuß an Hydroxylamin führt in guten Ausbeuten zu den Dioximen¹⁾, mit äquimolaren Mengen jedoch zu 2-Isoxazolin-5-olen²⁾. Bei den phenylsubstituierten 1,3-Diketonen **1a–c** dominiert dagegen auch bei erheblichem Überschuß an Hydroxylamin die Isoxazolbildung. Erst durch 24stündiges Kochen in Pyridin und mehrfache Zugabe von Hydroxylammoniumchlorid, das sich

unter diesen Bedingungen z. T. zersetzt, konnten die Dioxime **3a** und **b** in 15- bzw. 5proz. Ausbeuten neben den Isoxazolinolen **2a** und **b** erhalten werden. Aus **1c** konnte unter diesen Bedingungen nur das Isoxazolin **2c** isoliert werden.

Es gelang uns nicht, die Isoxazoline **2** in die Dioxime zu überführen, wie es Manning und Coleman²⁾ für 3,3-Dimethyl-2,4-pentandion-dioxim beschreiben. Aus dem unsymmetrisch substituierten Diketon **1b** entsteht neben dem Dioxim **3b** 3,4,4-Trimethyl-5-phenyl-2-isoxazolin-5-ol (**2b**). Die Acetylgruppe von **1b** wird offenbar schneller oximiert als die Benzoylgruppe. Die Konstitution von **2b** läßt sich aus dem UV-Spektrum ableiten. Die Absorption der Isoxazoline **2a** und **c** bei 252 nm ($\lg \epsilon = 4.0$) ist für *anti*-phenylkonjugierte Oxime typisch³⁾. Bei fehlender Konjugation liegt die Absorption unterhalb 220 nm: das Isoxazol **2b** zeigt bei 207 nm eine starke Absorptionsbande mit einer Schulter bei 215 nm.

Das Dioxim **3a** zeigt im ¹H-NMR-Spektrum nur ein Hydroxylsignal bei $\delta = 10.80$. Die UV-Absorption bei 230 nm weist auf eine *anti*-Konfiguration (*1E*, *3E*) hin. Das unsymmetrische Dioxim **3b** muß auf Grund der UV-Absorption von 223 nm ebenfalls *anti*-Konfiguration haben. Die Dioxime **3a–c** sind chromatographisch rein. Sie bilden mit Cu^{II}-acetat Komplexe, wie es für *anti*-Dioxime typisch ist.

Der Ringschluß der *anti*-1,3-Dioxime **3a–d** erfolgte mit Thionylchlorid in Chloroform bereits bei Raumtemperatur. Dabei wurden ausschließlich Pyrazol-*N*-oxide (**4**) erhalten und keine Pyrazole als Nebenprodukte, wie sie in flüssigem SO₂ als Lösungsmittel auftreten.



Die Pyrazole **5a–d** wurden aus den Diketonen **1a–d** mit Hydrazinhydrat erhalten.

Vergleicht man die UV-Absorptionen der Pyrazol-*N*-oxide **4a** und **c** mit denen der entsprechenden Pyrazole **5a** und **c**, so zeigt sich, daß die Phenylkonjugation der *N*-Oxid-Gruppe eine bathochrome Verschiebung um 38 bzw. 31 nm auf etwa 345 nm bewirkt. Da das unsymmetrisch substituierte *N*-Oxid **4b** gegenüber dem Pyrazol **5b** eine entsprechende Wellenlängen-Verschiebung erfahren hat, muß der Phenylsubstituent in Konjugation zur *N*-Oxid-Gruppe stehen (Tab. 1).

Die ¹H-NMR-Spektren lassen ebenfalls eine Aussage über die Konstitution von **4b** zu (Tab. 2).

Die elektronenziehende *N*-Oxid-Gruppe verschiebt die Signale der *o*-ständigen Phenylprotonen zu niedrigem Feld. In **4b** muß also der Nitronsauerstoff auf der phenylsubstituierten Seite stehen.

Tab. 1. UV-Absorptionen der 4*H*-Pyrazol-1-oxide **4** und der 4*H*-Pyrazole **5** in Ethanol

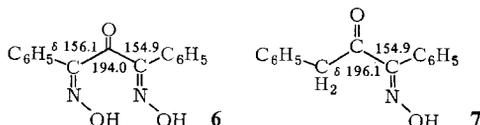
	λ_{\max} [nm]	lg ϵ		λ_{\max} [nm]	lg ϵ
4a	345	4.0	5a	307	4.3
	263	4.2		220	3.9
4b	312	4.0	5b	275	4.1
	232	3.9		208	3.9
4c ⁴⁾	344	4.0	5c ⁵⁾	313	4.3
	263	4.1		222	3.9
4d	269	3.4	5d	203	3.8
	198	4.1			

Tab. 2. ¹H-NMR-Signale der Phenylprotonen der Pyrazol-*N*-oxide **4** und der Pyrazole **5** in CDCl₃ δ -Werte der H-Atome:

	<i>m/p</i> -ständig	<i>o</i> -ständig	<i>N</i> -Oxid-Seite
4a	7.47	8.01	8.30
5a	7.46	8.01	—
4b	7.43	—	8.33
5b	7.40	7.93	—

Da alle 1,3-Dioxime, die bisher für diese Reaktion eingesetzt wurden, *anti*-konfiguriert sind, haben wir versucht, ein Dioxim mit anderer geometrischer Anordnung herzustellen. Das von *Wieland*⁶⁾ aus Dibenzylketon gewonnene 1,3-Bis(hydroxyimino)-1,3-diphenyl-2-propanon (**6**) sollte durch die mittelständige Oxo-Gruppe anstelle der sperrigen geminalen Alkylsubstituenten eine andere Oximkonfiguration ermöglichen.

Das Dioxim **6** ist in verschiedenen Laufmitteln DC-einheitlich. Die beiden Hydroxylprotonen spalten im ¹H-NMR-Spektrum in drei Signale auf ($\delta = 11.68, 12.01, 13.01$), so daß es sich weder um ein *anti*- noch um ein *syn*-Dioxim handeln kann. Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt die Nichtäquivalenz der beiden Oxim-C-Atome. Das Signal des *anti*-Oxim-C-Atoms in **6** stimmt mit dem des 1(*E*)-Hydroxyimino-1,3-diphenyl-2-propanons⁷⁾ (**7**) überein. Auch die Phenylringe in **6** sind nicht äquivalent, denn es treten sieben Signale für aromatische C-Atome auf. Es muß also ein *amphi*-Dioxim (*Z,E*) vorliegen.



Die Beckmann-Reaktion von **6** mit Thionylchlorid in Chloroform führt zur Fragmentierung. Neben Benzonnitril und Benzoesäure wurde Oxalsäuredianilid isoliert. Dieses Reaktions-Produkt bestätigt zusätzlich die *amphi*-Konfiguration von **6**.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Unterstützung durch Sachmittel.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Mikroheiztisch nach Kofler. – UV-Spektren: Beckman-Spektrometer DK 2 A. – ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren: Varian-Spektrometer XL 100 bzw. CFT-20, TMS innerer Standard. – Massenspektren: Varian/MAT CH 5 (70 eV). – IR-Spektren: Spektrometer Perkin-Elmer 257.

2,2-Diethyl-1,3-diphenyl-1,3-propandion (1a): Zu 320 g (2.4 mol) AlCl₃ in 1500 ml Benzol wird unter Kühlung die Lösung von 197.0 g (1.0 mol) Diethylmalonsäuredichlorid in 800 ml Benzol so getropft, daß die Temp. 20°C nicht übersteigt. Nach 4 h Rühren wird auf 1 kg Eis gegossen, ausgeschiedenes Al(OH)₃ mit konz. Salzsäure gelöst, die organische Phase abgetrennt und 2 mal mit Benzol extrahiert. Die Extrakte werden mit Wasser, 2proz. Natronlauge und Wasser gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird aus Ether/Petrolether kristallisiert. Ausb. 129 g (46%). Farblose Nadeln (aus Ether/Petrolether) vom Schmp. 104°C (Lit.⁸⁾ 103–105°C).

IR (KBr): 1660 (C=O), 1598, 1580, 1450, 722, 700 cm⁻¹. – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ε) = 249 (4.3), 290 (sh), 322.5 nm (2.5). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.69 (t, J = 8 Hz; 2 CH₃), 2.28 (q, J = 8 Hz; 2 CH₂), 7.0–8.0 (m; 10 Aromaten-H).

2,2-Dimethyl-1,3-diphenyl-1,3-propandion (1c): Entsprechend **1a** in 82proz. Ausb.; Schmp. 99°C (Lit.⁹ 99°C). IR (KBr): 1684 (C=O), 1662 (C=O), 1600, 1467, 728, 710 cm⁻¹. – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ε) = 248 (4.3), 319 nm (2.4). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.65 (s; 2 CH₃), 7.2–7.9 (m; 10 Aromaten-H).

4,4-Diethyl-3,5-diphenyl-2-isoxazolin-5-ol (2a): Die Lösung von 50 mmol **1a** und 7.0 g Hydroxylamin-hydrochlorid in 300 ml Methanol und 8.4 g KOH in 20 ml Wasser wird 30 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird mit Wasser versetzt und mit Ether extrahiert. Aus der konzentrierten Lösung kristallisieren 10.3 g **2a** (70%) aus. Schmp. (aus Ether) 127°C.

IR (KBr): 3440 (OH), 1610 (C=N), 1450, 1102, 1080, 1070, 975, 942, 881, 863, 770, 712 cm⁻¹. – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ε) = 252 nm (4.0). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 0.43 (t, J = 7 Hz; CH₃), 0.92 (t, J = 7 Hz; CH₃), 1.37 (q, J = 7 Hz; CH₂), 7.14 (s; OH), 7.3–7.8 (m; 10 Aromaten-H). – MS: m/e = 295 (M⁺, 5%), 278 (M⁺ – OH, 6), 173 (32), 159 (19), 158 (100), 147 (6), 105 (37), 104 (32).

C₁₉H₂₁NO₂ (295.4) Ber. C 77.26 H 7.17 N 4.74 Gef. C 77.25 H 7.17 N 4.46

3,4,4-Trimethyl-5-phenyl-2-isoxazolin-5-ol (2b): Nach Pinder¹⁰⁾ „Monoxim des 3,3-Dimethylbenzoylacetons“. Aus 3-Benzoyl-3-methyl-2-butanon¹⁰⁾ in wäßr. Ethanol mit NH₂OH · HCl und Na₂CO₃. Ausb. 53%; Schmp. (aus wäßr. Ethanol) 147–149°C (Lit.¹⁰⁾ 148°C).

IR (KBr): 3420 (OH), 1636 (C=N), 1470, 1449, 1098, 1074, 970, 940, 925, 894, 769, 705 cm⁻¹. – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ε) = 207 (4.5), 215 (sh), 250 (2.3), 256 (2.4), 260 (2.3), 262 (2.3), 266 nm (2.1). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 0.49 (s; CH₃), 1.17 (s; CH₃), 1.92 (s; CH₃), 6.83 (s; OH), 7.77 (m; 5 Aromaten-H). – MS: m/e = 205 (M⁺; 2%), 188 (M – OH; 13), 149 (14), 148 (100), 147 (63), 133 (64), 129 (10), 122 (8), 115 (10), 106 (17), 105 (96).

4,4-Dimethyl-3,5-diphenyl-2-isoxazolin-5-ol (2c): Nach Haller¹¹⁾ „2,2-Dibenzoylpropanmonoxim“. Aus **1c** entsprechend **2a**. Ausb. 11%; Schmp. (aus Ether) 167°C. – IR (KBr): 3300 (OH), 1592, 1566, 1467, 1109, 974, 931, 770, 710, 700 cm⁻¹. – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ε) = 191 (4.7), 204 (sh), 252 nm (4.0). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 0.78 (s; CH₃), 1.36 (s; CH₃), 7.11 (s; OH), 2.7–2.2 (m; 10 Aromaten-H). – MS: m/e = 267 (M⁺; 5%), 148 (19), 146 (14), 145 (93), 144 (41), 130 (36), 105 (64), 104 (47), 77 (55).

5-Ethoxy-4,4-dimethyl-3,5-diphenyl-2-isoxazolin: Die Lösung von 10.6 g (40 mmol) **2c** in Ethanol wird mit 2 ml konz. Salzsäure 1 h zum Sieden erhitzt. Nach Neutralisieren mit 5proz. NaHCO₃-

Lösung wird zur Trockne abgedampft, der Rückstand mit Ether extrahiert und aus Ethanol kristallisiert. Ausb. 7.5 g (63%). Schmp. 97°C (aus Ethanol).

IR (KBr): 1468, 1449, 1278, 1089, 978, 925, 862, 772, 699 cm^{-1} . — UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 191 (4.7), 203 (sh), 252 nm (4.0). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 0.89 (s; CH_3), 1.11 (t, J = 7 Hz; CH_2CH_3), 1.41 (s; CH_3), 3.20 (m; 1 H, CH_2CH_3), 3.65 (m; 1 H, CH_2CH_3), 7.2–7.7 (m; 10 Aromaten-H). — MS: m/e = 295 (M^+ ; 2%), 250 (6), 176 (11), 146 (17), 145 (100), 144 (41), 105 (92).

$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NO}_2$ (295.4) Ber. C 77.26 H 7.17 N 4.74 Gef. C 77.26 H 7.38 N 4.58

2,2-Diethyl-1,3-diphenyl-1,3-propandion-(E,E)-dioxim (3a): Die Lösung von 70 g (0.25 mol) **1a** und 69.5 g (1 mol) Hydroxylammoniumchlorid in 1000 ml Pyridin wird 32 h zum Sieden erhitzt. In Abständen von 8 h werden insgesamt weitere 70 g $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ hinzugegeben. Dann wird das Pyridin abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Ether extrahiert. Die Etherlösung wird mit Wasser, verd. Salzsäure, NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen und nach Trocknen mit Na_2SO_4 eingedampft. Der Rückstand wird mit Benzin (80–120°C) ausgekocht und aus Ethanol kristallisiert. Ausb. 22.8 g (29%). Farblose Nadeln vom Schmp. 184–186°C.

IR (KBr): 3420, 2975, 1630, 1496, 1446, 1435, 978, 968, 941, 772, 731, 701 cm^{-1} . — UV (Ethanol): λ_{sh} = 230 nm. — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): δ = 0.80 (t, J = 7 Hz, 2 CH_3), 1.65 (q, J = 7 Hz; 2 CH_2), 6.9–7.5 (m; 10 Aromaten-H), 10.8 (s; 2 OH). — MS: m/e = 310 (M^+ ; 3%), 295 (10), 294 (52), 278 (6), 191 (18), 190 (100).

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ (310.4) Ber. C 73.52 H 7.14 N 9.03 Gef. C 73.86 H 7.28 N 9.23

Aus dem Benzineextrakt wird **2b** isoliert.

2,2-Dimethyl-1-phenyl-1,3-butandion-(1E,3E)-dioxim (3b): Aus 3-Benzoyl-3-methyl-2-butanon¹⁰⁾ entsprechend **3a**. Ausb. 18%. Schmp. (aus Ethanol/Wasser) 215–216°C (Zers.) (Lit.¹⁰⁾ 215°C, Zers.). — IR (KBr): 3240, 1630, 1445, 1388, 1372, 1025, 1018, 967, 940, 779, 728, 695 cm^{-1} . — UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 192 (4.3), 223 nm (4.2). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): δ = 1.25 (s; 2 CH_3), 1.82 (s; CH_3), 6.9–7.4 (m; 5 Aromaten-H), 10.53 (s; OH), 10.68 (s; OH). — MS: m/e = 204 (11%), 203 (M – OH; 81), 162 (61).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ (220.3) Ber. C 65.44 H 7.32 N 12.72 Gef. C 65.66 H 7.42 N 12.82

4,4-Diethyl-3,5-diphenyl-4H-pyrazol-1-oxid (4a): Zu 3.1 g (10.0 mmol) **3a** wird unter Rühren langsam die Lösung von 0.9 ml (12.5 mmol) Thionylchlorid in 25 ml Chloroform getropft. Nach 15 min Erhitzen wird mit 5proz. NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abdampfen des Chloroforms hinterbleibt ein Öl, das durch Verreiben mit Ether kristallisiert: 1.5 g (51%) grünelbe Nadeln vom Schmp. 147–148°C (aus Benzol/Petrolether).

IR (KBr): 1590, 1560, 1525, 1499, 1468, 1447, 1222, 1150, 778, 696 cm^{-1} . — UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 198 (4.4), 263 (4.2), 345 nm (4.0). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.63 (t, J = 7.5 Hz; 2 CH_3), 2.31 (q, J = 7.5 Hz; 2 CH_2), 7.47 (m; 6 Aromaten-H), 8.01 (m; 2 Aromaten-H), 8.30 (m; 2 Aromaten-H). — MS: m/e = 292 (M^+ ; 49%), 277 (M – C_2H_5 , 13), 262 (62), 234 (15), 159 (25), 131 (18), 130 (22), 129 (39), 117 (100), 115 (53), 105 (17).

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$ (292.4) Ber. C 78.05 H 6.89 N 9.58 Gef. C 77.86 H 7.16 N 9.34

3,4,4-Trimethyl-5-phenyl-4H-pyrazol-1-oxid (4b): Entsprechend **4a** aus **3b** in 11proz. Ausb. Gelbe Kristalle vom Schmp. 149°C (aus Benzol/Petrolether). — IR (KBr): 1627, 1574, 1530, 1495, 1468, 1446, 1372, 1163, 1145, 781, 706 cm^{-1} . — UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 232 (3.9), 238 (sh), 312 nm (4.0). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.54 (s; 2 CH_3), 2.25 (s; CH_3), 7.43 (m; 3 Aromaten-H), 8.33 (m; 2 Aromaten-H). — MS: m/e = 202 (M^+ ; 100%), 172 (89), 157 (20), 131 (33), 129 (18), 116 (31), 103 (10), 91 (84).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ (202.3) Ber. C 71.26 H 6.98 N 13.85 Gef. C 70.98 H 7.10 N 13.72

4,4-Diethyl-3,5-dimethyl-4H-pyrazol-1-oxid (**4d**): Entsprechend **4a** aus 3,3-Diethyl-2,4-pentandion-(E,E)-dioxim¹⁾ (**3d**), Ausb. 40%; Schmp. (aus Benzol/Petrolether) 108°C (Lit.¹⁾ 105–106°C. – UV: Tab. 1.

4,4-Diethyl-3,5-diphenyl-4H-pyrazol (**5a**): Aus **1a** nach v. Auwers¹²⁾ in 62proz. Ausb.; Schmp. (aus Ethanol) 157°C (Lit.¹²⁾ 155.5°C). – IR (KBr): 1590, 1523, 1512, 1499, 1442, 776, 701 cm⁻¹. – UV: Tab. 1. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.50 (t, J = 7 Hz; 2 CH₃), 2.27 (q, J = 7 Hz, 2 CH₂), 7.46 (m; 6 Aromaten-H), 8.01 (m; 4 Aromaten-H). – MS: m/e = 276 (M⁺; 30%), 219 (100), 204 (42), 159 (51), 115 (18), 104 (59).

C₁₉H₂₀N₂ (276.4) Ber. C 82.57 H 7.29 N 10.13 Gef. C 82.12 H 7.26 N 9.98

3,4,4-Trimethyl-5-phenyl-4H-pyrazol (**5b**): Aus 3-Benzoyl-3-methyl-2-butanon (**1b**) nach Evnin¹³⁾. Schmp. 95–96°C (aus Benzol/Petrolether). – IR (KBr): 1579, 1572, 1525, 1498, 1477, 1429, 785, 706 cm⁻¹. – UV: Tab. 1. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.34 (s; 2 CH₃), 2.14 (s; CH₃), 7.40 (m; 3 Aromaten-H), 7.93 (m; 2 Aromaten-H). – MS: m/e = 186 (M⁺; 35%), 144 (14), 143 (34), 128 (11), 104 (20).

4,4-Diethyl-3,5-dimethyl-4H-pyrazol (**5d**): Nach v. Auwers¹²⁾ aus 3,3-Diethyl-2,4-pentandion; Schmp. 73°C. – IR (KBr): 2940, 2907, 1580, 1453, 1429, 1383 cm⁻¹. – UV: s. Tab. 1. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.41 (t, J = 7 Hz; 2 CH₃CH₂), 1.61 (q, J = 7 Hz; 2 CH₃CH₂), 1.98 (s; 2 CH₃). – MS: m/e = 152 (M⁺; 7%), 111 (10), 109 (27), 97 (15), 96 (74), 95 (41).

1(E),3(Z)-Bis(hydroxyimino)-1,3-diphenyl-2-propanon (**6**): Veränderte Vorschrift nach Wieland⁶⁾: Zu einer Lösung von 53 g (2.3 mol) Natrium in 500 ml Methanol läßt man unter Rühren und Kühlen so langsam eine Lösung von 210 g (1.0 mol) Dibenzylketon in 280 ml (2.1 mol) Isoamylnitrit tropfen, daß die Temp. 30°C nicht übersteigt. Dann wird die 4-fache Menge Wasser hinzugegeben und mehrmals mit Ether extrahiert. Die wäbr. Phase wird mit 4 N H₂SO₄ auf pH 3–4 eingestellt und erneut mit Ether extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden eingedampft und das rote Öl in CHCl₃ aufgenommen. Der beim Abdunsten entstehende Kristallbrei wird abgesaugt und aus CHCl₃ kristallisiert. Ausb. 80 g (30%). Grünlichgelbe Kristalle vom Schmp. 132–134°C (Zers.) (Lit.⁶⁾ 135°C).

IR (KBr): 3265, 1775, 1630, 1318, 1050, 980, 939, 870, 866, 852, 788, 701, 695 cm⁻¹. – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ε) = 232 nm (4.3). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 7.3–7.7 (m; 10 Aromaten-H); 11.68 (s), 12.01 (s), 13.01 (s), (2 OH). – ¹³C-NMR ([D₆]DMSO; entkoppelt): δ = 125.7, 128.0, 128.4, 128.9, 129.4, 129.7, 132.4, 154.9, 156.1, 194.0.

Umsetzung von **6** mit Thionylchlorid: 26.8 g (0.10 mol) **6** werden analog **4a** mit 7.3 ml (0.10 mol) SOCl₂ bei 20°C in CHCl₃ umgesetzt. Aus der etherischen Lösung kristallisieren 466 mg Oxalsäuredianilid vom Schmp. 255°C (Lit.¹⁴⁾ 254°C) aus. Aus der Mutterlauge werden Benzonitril und Benzoesäure isoliert.

1(E)-Hydroxyimino-1,3-diphenyl-2-propanon¹⁵⁾ (**7**): Schmp. 118°C (Sublim. im zugeschmolzenen Rohr) (Lit.¹⁵⁾ 115°C). – IR (KBr): 3300 (OH), 1674 (C=O), 1635 (C=N), 1019 cm⁻¹ (OH). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 4.27 (s; CH₂), 7.1–7.4 (m; 10 Aromaten-H), 12.63 (s; OH). – ¹³C-NMR ([D₆]DMSO; entkoppelt): δ = 44.1, 126.6, 127.6, 128.4, 128.7, 129.3, 129.7, 129.8, 135.2, 154.9, 196.1.

Literatur

- ¹⁾ H. Gnichtel und H.-J. Schönherr, Chem. Ber. **99**, 618 (1966).
- ²⁾ D. T. Manning und H. A. Coleman, J. Org. Chem. **34**, 3248 (1969).
- ³⁾ R. Huisgen, W. Rapp, I. Ugi, H. Walz und E. Mergenthaler, Liebigs Ann. Chem. **586**, 1 (1954).
- ⁴⁾ W. R. Dolbier und W. M. Williams, J. Chem. Soc. D. **1970**, 289.
- ⁵⁾ H. tom Dieck, I. W. Renk und H.-P. Brehm, Z. Anorg. Allg. Chem. **379**, 169 (1970).
- ⁶⁾ H. Wieland, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**, 1145 (1904); Dissertation, Univ. München 1901, S. 56.
- ⁷⁾ A. F. Ferris, J. Org. Chem. **24**, 580 (1959); **25**, 12 (1960); T. W. J. Taylor und E. K. Ewbank, J. Chem. Soc. **1926**, 2818.
- ⁸⁾ M. Freund und K. Fleischer, Liebigs Ann. Chem. **414**, 30 (1918).
- ⁹⁾ E. Rothstein und R. W. Saville, J. Chem. Soc. **1949**, 1966.
- ¹⁰⁾ A. R. Pinder und R. Robinson, J. Chem. Soc. **1955**, 3344.
- ¹¹⁾ A. Haller und E. Bauer, C. R. Acad. Sci. **153**, 145 (1911).
- ¹²⁾ K. v. Auwers und F. Bergmann, Liebigs Ann. Chem. **472**, 303 (1929).
- ¹³⁾ A. B. Evin, D. R. Arnold, L. A. Karnischky und E. Storm, J. Am. Chem. Soc. **92**, 6218 (1970).
- ¹⁴⁾ J. T. Bornwater, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **31**, 108 (1912).
- ¹⁵⁾ P. W. Neber, G. Knöller, K. Herbst und A. Trissler, Liebigs Ann. Chem. **471**, 125 (1929).

[264/79]