

96. Die Fragmentierung von α -Aminoketoximen

Vorläufige Mitteilung

von **Hp. Fischer, C. A. Grob** und **E. Renk**

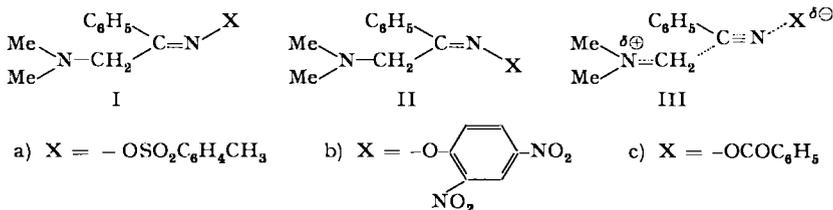
(11. III. 59)

Oxime von α -Aminoketonen stellen fragmentierbare Systeme¹⁾ dar, welche, besonders in Lösung, in Nitrile und in Salze von SCHIFFSchen Basen bzw. deren Hydrolysenprodukte, zerfallen können²⁾:



Die eingehende Untersuchung dieser Reaktion hat ergeben, dass die Bereitschaft zur Fragmentierung durch geeignete Veresterung oder Verätherung der Hydroxylgruppe stark erhöht wird. So tritt im Falle der p-Toluolsulfonate und 2,4-Dinitrophenyläther der *anti*-Oxime von tertiären Aminoketonen wie Ia und Ib die Reaktion so leicht ein, dass diese Derivate schon bei der Herstellung zerfallen. Hingegen sind *anti*-Oxim-benzoate wie Ic isolierbar, so dass die Geschwindigkeit der Fragmentierung spektrophotometrisch oder titrimetrisch bestimmt werden kann.

Am einfachsten erwies sich die Messung der Extinktionsänderung einer ca. 0,01-m. Lösung des Oximbenzoates in 80-proz. Äthanol bei 245 μ . In Gegenwart eines Äquivalentes NaOH (zur Neutralisation der gebildeten Benzoesäure) ausgeführt, erfolgte die Fragmentierung gemäss einer Reaktion erster Ordnung.

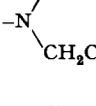
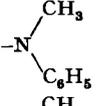


Wie die Tab. zeigt, hängt die Reaktionsgeschwindigkeit bei *anti*-Oxim-benzoaten eindeutig von der Substitution der α -Aminogruppe, d.h. von ihrem elektromereren Effekt ab. Zudem ist die Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber *anti*-Oxim-benzoaten *ohne* freie α -Aminogruppe (vgl. Tab., R = -N(CH₃)COC₆H₅; -OH; -H), welche unter diesen Bedingungen überhaupt nicht reagieren, enorm beschleunigt. Das freie Elektronenpaar des Amino-Stickstoffatoms muss daher am Übergangszustand III der Reaktion beteiligt sein. *Anti*- α -Amino-oxime fragmentieren sich also nach einem synchronen Mechanismus, wie auf Grund der antiparallelen Anordnung der beteiligten Elektronenpaare erwartet werden könnte²⁾.

¹⁾ C. A. GROB, *Experientia* **13**, 126 (1957).

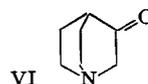
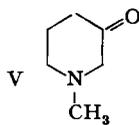
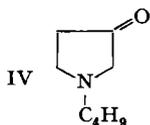
²⁾ C. A. GROB, *Proceedings of the Kekulé Symposium on Theoretical Organic Chemistry*, London, September 1958, im Druck.

Solvolyse der *anti*-Form von $RCH_2C=N-OCOC_6H_5$ in 80 Vol.-proz. Äthanol bei 13,03°

R	k (sec ⁻¹)	k _{relativ}
-N(CH ₃) ₂	3,8 · 10 ⁻⁴	1
	3,7 · 10 ⁻⁴	0,97
	1,7 · 10 ⁻⁴	0,45
	9,5 · 10 ⁻⁶	2,5 · 10 ⁻²
	1,1 · 10 ⁻⁷ a)	2,9 · 10 ⁻⁴
	b)	
-OH	b)	
-H	b)	

a) Durch Extrapolation aus Messdaten bei höherer Temperatur.
b) Keine Reaktion nach 24 Std.

Dieser synchrone Mechanismus trifft bei der Fragmentierung von *syn*-Oxim-Derivaten wie II, in welchen diese stereochemische Voraussetzung fehlt, nicht zu. Je nach der Art der Abgangsgruppe X wird eine zum Teil ganz beträchtliche Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber den entsprechenden *anti*-Oxim-Derivaten beobachtet. Den Anzeichen nach geht in diesen Fällen der Fragmentierung eine geschwindigkeitsbestimmende Isomerisierung zum *anti*-Oxim-Derivat voraus.



Die Fragmentierung von α -Amino-carbonylverbindungen stellt eine wertvolle Methode zum Nachweis und Abbau dieser Verbindungsklasse dar. Zum Beispiel werden Oxime cyclischer Aminoketone wie 1-Butyl-3-pyrrolidon (IV), 1-Methyl-3-piperidon (V) und 3-Chinuclidon (VI) bei der Tosylierung in alkalischer Lösung mit grosser Leichtigkeit in die entsprechenden offenkettigen Aminonitrile gespalten.

Über diese Reaktionen, welche auf breiter Basis untersucht werden, soll später ausführlicher berichtet werden.