

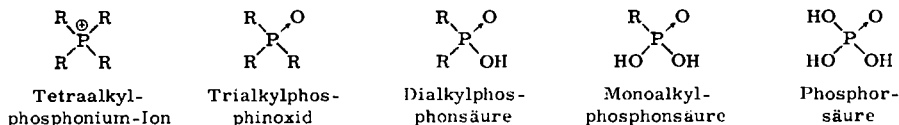
FRIEDRICH KLAGES, RUDOLF HEINLE¹⁾, HELMUTH SITZ²⁾
und EDUARD SPECHT³⁾

Zur Frage der Existenz von Dialkyl- und Diacylnitronsäuren

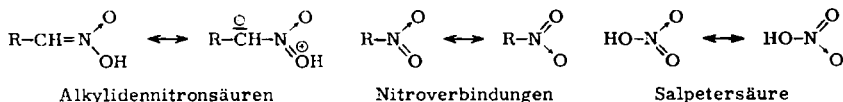
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München
(Eingegangen am 25. März 1963)

Bei sämtlichen Versuchen zur Darstellung von Dialkyl- oder Diacylnitronsäuren der Struktur R_2NOOH wurden Ausweichreaktionen beobachtet. Die erhaltenen Reaktionsprodukte deuten darauf hin, daß intermediär tatsächlich Verbindungen der angestrebten Konstitution entstehen, daß diese aber auch unter milden Bedingungen — möglicherweise gleichzeitig mit der Bildung im Rahmen eines Mehrzentrenprozesses — eine Zersetzung erleiden, deren von Fall zu Fall verschiedenartiger Mechanismus weitgehend aufgeklärt wurde. Die Frage der Existenzfähigkeit von Nitronsäuren mit zwei organischen Liganden am N-Atom muß daher verneint werden.

Bekanntlich lassen sich die Alkylreste der Tetraalkylphosphonium-Ionen schrittweise durch einfach gebundene Sauerstofffunktionen ersetzen, so daß folgende lückenlose Reihe von Verbindungen existiert:



Demgegenüber kennt man vom Stickstoff an Derivaten mit vier einfach gebundenen Liganden nur Tetraalkylammonium-Ionen und Trialkylaminoxide, während sich von den höheren Oxydationsstufen des Stickstoffs ausschließlich mesomeriestabilisierte Verbindungen mit einem doppelt gebundenen Liganden ableiten:



Die Aussicht, auch vom quartären Stickstoff Derivate mit mehreren einfach gebundenen Sauerstoffresten herstellen zu können, ist zweifellos für die den Dialkylphosphonsäuren entsprechenden Dialkylnitronsäuren⁴⁾ (z. B. IV, $R' = H$) am größten. Wegen der allgemeinen Bedeutung, die der Frage nach der Existenz derartiger Verbindungen zukommt, versuchten wir einige Dialkyl- und Diacylnitronsäuren zu synthetisieren.

¹⁾ Teil der Dissertat. RUDOLF HEINLE, Univ. München 1952.

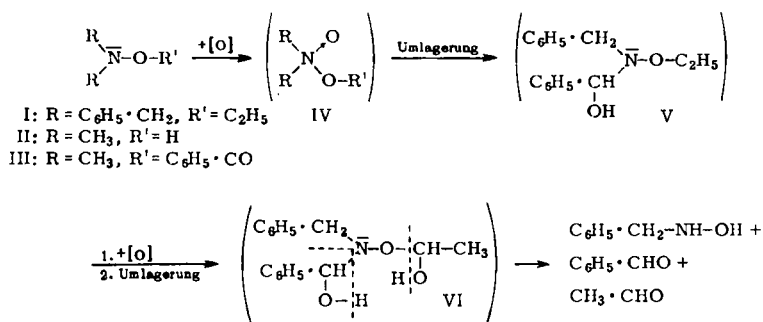
²⁾ Teil der Dissertat. HELMUTH SITZ, Univ. München 1960.

³⁾ Diplomarb. EDUARD SPECHT, Univ. München 1954.

⁴⁾ Der Name Nitronsäuren wurde in Anlehnung an die Bezeichnung Carbonsäuren für alle die zweiwertige Gruppe $>NOOH$ enthaltenden Verbindungen geprägt. Die Ähnlichkeit beider Verbindungsklassen beschränkt sich aber nur auf die formale Zusammensetzung, denn strukturell bestehen größere Unterschiede. Insbesondere dürften Dialkylnitronsäuren des Typs II im Gegensatz zu Carbonsäuren einerseits wegen der Unmöglichkeit der Mesomeriestabilisierung innerhalb der $>NOOH$ -Gruppe energiereich sein und eine nur geringe Acidität aufweisen, andererseits sollten sie wegen des Vorliegens eines semipolar gebundenen O-Atoms relativ stark oxydierend wirken.

Am einfachsten sollten sich Dialkylnitronsäuren aus den entsprechenden Hydroxylamin-amin-derivaten durch Besetzung des einsamen Elektronenpaares am Stickstoff mit semipolar gebundenem Sauerstoff herstellen lassen. Derartige Oxydationsreaktionen erfolgen am besten mit Peroxyverbindungen als Oxydantien und erfordern die Abwesenheit von Wasserstoff am Stickstoff, um eine Überschreitung der gewünschten Oxydationsstufe zu vermeiden. Da auch *N,N*-Dialkyl-hydroxylamine mit freier Hydroxylgruppe noch ziemlich oxydationsempfindlich sind, setzten wir zunächst einige Persubstitutionsprodukte des Hydroxylamins mit Percarbonsäuren um. Insbesondere die Oxydation des *N,N*-Dibenzyl-*O*-äthyl-hydroxylamins (I) sowie in einem Fall auch die des *N,N*-Dimethyl-*O*-benzoyl-hydroxylamins (III) gestatteten eine weitgehende Aufklärung des Reaktionsverlaufs. Bei Verwendung einer für die vollständige Oxydation nicht ausreichenden Menge des Oxydationsmittels (zur Vermeidung der Weiteroxydation der primären Reaktionsprodukte) wurden folgende Substanzen erhalten: Aus I Benzaldehyd und Acetaldehyd in äquimolekularer Menge, jedoch nur 20–25-proz. Ausbeute, sowie *N*-Benzyl-hydroxylamin in 75-proz. Ausbeute; aus III nahezu zwei Mol Formaldehyd.

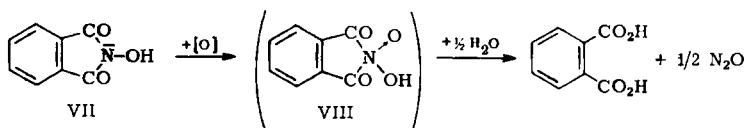
Danach werden sowohl die am Stickstoff als auch die am Sauerstoff befindlichen Alkylreste bis zur Aldehydstufe oxydiert und dann abgespalten, während die Oxydationsstufe des Stickstoffs zunächst erhalten bleibt. Da außerdem Percarbonsäuren von sich aus nicht imstande sind, Äther oder Amine zu Aldehydderivaten zu oxydieren, liegt die Vermutung nahe, daß primär zwar die Bildung des gewünschten Dialkylnitronsäurederivats IV stattgefunden hat, daß in diesem aber der semipolar gebundene Sauerstoff bereits ein hohes Oxydationspotential aufweist. Er vermag infolgedessen die α -ständigen C-Atome der primären Alkylreste innermolekular zu den entsprechenden aldehydammoniak- bzw. halbacetalartigen Gruppen in den Zwischenprodukten V und VI zu oxydieren, deren Auftreten gleichzeitig die auffallend leichte Spaltung der C–N- und C–O-Bindungen bei dieser Reaktion befriedigend erklärt.



Unter diesen Umständen hatten die Versuche zur Darstellung *N,N*-disubstituierter Nitronsäuren nur dann Aussicht auf Erfolg, wenn die Liganden des Hydroxylaminsystems keine oxydierbaren α -ständigen C-Atome mehr enthielten. In einer zweiten Versuchsreihe gingen wir deshalb von *N,N*-Diacylderivaten des Hydroxylamins aus, und zwar speziell von dem leicht zugänglichen Phthaloxim (VII).

Das zunächst untersuchte *O*-Acetyl-phthaloxim erwies sich nicht nur gegen Peroxyverbindungen, sondern auch gegenüber anderen Oxydantien, wie PbO_2 , CrO_3 /Eisessig oder KMnO_4 , als weitgehend stabil. Die Hauptursache dieser unerwarteten Reaktionsträgheit dürfte in der verminderten Basizität (und damit auch der Affinität gegenüber Sauerstoff) des Hydroxylaminstickstoffs durch die Einführung der beiden Acylgruppen zu suchen sein. Mit dieser Auffassung stimmt überein, daß bereits *N*-tert.-Butyl-*N*,*O*-diacetyl- (und -dibenzoyl-) hydroxylamin mit jeweils nur einem Acylrest am Hydroxylaminstickstoff von Percarbonsäuren nicht mehr angegriffen werden.

VII selbst reagiert dagegen relativ leicht mit Hydroperoxid oder Bleidioxid unter Bildung von Distickstoffmonoxid und Phthalsäure bzw. Blei(II)-phthalat. Auch hier tritt also eine auffallend leichte Spaltung von C—N-Bindungen ein, obgleich die Kohlenstoffreste nicht oxydiert werden können und damit der oben diskutierte Mechanismus unmöglich ist. Ferner geht aus dem Auftreten von Distickstoffmonoxid, das auch bei der Oxydation von Hydroxylamin mit Bleidioxid entsteht⁵⁾, eindeutig die Erhöhung der Oxydationsstufe des Stickstoffs hervor. Über den Reaktionsmechanismus läßt sich bisher wenig aussagen. Möglicherweise entsteht wiederum primär das gewünschte Nitronsäurederivat VIII:



Die Umsetzung kann jedoch ebenso gut, in Analogie zu dem unten diskutierten Vorgang im Rahmen eines Mehrzentrenprozesses ablaufen.

Schließlich wurden noch das eigens zu diesem Zweck synthetisierte *N,N*-Di-tert.-butyl-hydroxylamin⁶⁾ (IX) sowie sein *O*-Acetyl- (X) und *O*-Benzoylderivat (XI), die beide auf Seiten der organischen Reste nicht ohne Zerstörung des Kohlenstoffgerüsts oxydierbar sind, der Einwirkung von Percarbonsäuren unterworfen in der Hoffnung, daß sich die C—N-Bindungen wenigstens hier als stabil erweisen würden. Auch diese Versuche führten nicht zum angestrebten Ziel, gestatteten jedoch eine erste Deutung des Reaktionsmechanismus. Im einzelnen wurde beobachtet:

1. Als einziges faßbares stickstoffhaltiges Reaktionsprodukt entstand stets 2-Nitro-isobutan (XV) in nahezu quantitativer Ausbeute. Eine vorübergehende intensive Blaufärbung deutet auf die Bildung von 2-Nitroso-isobutan (XIV) als Zwischenprodukt hin. Danach wird wie beim Phthaloxim nur der Stickstoff oxydiert, was bereits in der ersten erkennbaren Zwischenstufe mit der Abspaltung eines der beiden tert.-Butylreste verbunden ist.

2. Der sich vom Stickstoff ablösende tert.-Butylrest bildet mit dem Anion der dem Oxydant zugrunde liegenden Carbonsäure deren tert.-Butylester. Freies tert.-Butanol konnte demgegenüber niemals auch nur in Spuren nachgewiesen werden.

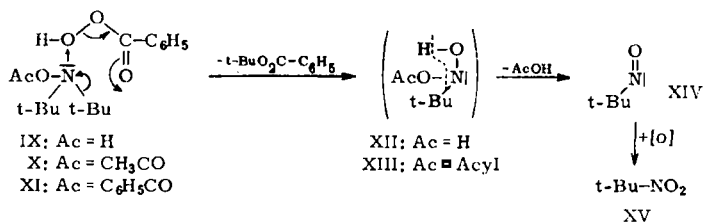
3. Als Reaktionsprodukt des Hydroxylaminsauerstoffs entstand entweder Wasser (aus IX) oder eine Carbonsäure (aus X und XI). Die Carbonsäurebildung ist von besonderem Interesse, wenn das O-Atom einen anderen Acylrest trägt als die zur Oxydation verwendete Percarbonsäure, denn dann läßt sich eindeutig nachweisen, daß die freie Carbonsäure ausschließlich aus dem Acyloxyrest des Hydroxylaminesters und nicht aus der Percarbonsäure

⁵⁾ D. ALEXEJEV, J. Russ. phys. Chem. **41**, 1155 [1909]; C. **1910** I, 403.

⁶⁾ F. KLAGES und H. SITZ, Chem. Ber. **92**, 2606 [1959].

entstanden ist. Ferner geht aus diesem Befund hervor, daß der Sauerstoff des 2-Nitro-isobutans (XV) ausschließlich dem Oxydationsmittel entstammt.

Die Deutung bereitet einige Schwierigkeiten. Die wiederum auffallend leicht erfolgende Spaltung der C—N-Bindung glaubten wir anfangs durch eine der Stevens-Umlagerung analoge innermolekulare Wanderung des Alkylrestes vom Stickstoff zum benachbarten semipolar gebundenen Sauerstoff der auch hier als Zwischenprodukt vermuteten Nitronsäure erklären zu können. Dem stand aber das ausschließliche Auftreten des tert.-Butylesters der dem Oxydationsmittel zugrunde liegenden Carbonsäure entgegen, das eher für die Ablösung im Rahmen eines Hofmann-Abbaus quartärer Ammoniumsalze sprach. Da dieser jedoch im allgemeinen bei Anwesenheit der nur schwach basischen Carboxylat-Ionen wesentlich energischere Bedingungen erfordert, halten wir es auf Grund der bisherigen Versuchsergebnisse für am wahrscheinlichsten, daß die erhoffte Dialkylnitronsäure (bzw. ihr gemischtes Anhydrid mit einer Carbonsäure) hier überhaupt nicht als Zwischenprodukt fungiert, sondern daß sämtliche zu ihrer Bildung und zu ihrem Abbau erforderlichen Elektronenbewegungen im Rahmen eines Mehrzentrenprozesses mehr oder weniger gleichzeitig ablaufen. Das hierbei primär entstehende Hydrat XII bzw. halbacetalartige Säureaddukt XIII des 2-Nitrosoisobutans erleidet in leicht verständlicher Weise spontan eine Wasser- bzw. Carbonsäureabsplaltung zur eigentlichen Nitrosoverbindung XIV:



Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sind wir für die Gewährung von Forschungsmitteln zu großem Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

I. Darstellung von Ausgangssubstanzen

1. *N,N*-Dimethyl-hydroxylamin (II): Die Darstellung erfolgte durch vorsichtige Zugabe von 30 g Nitromethan in 75 ccm Äther zu einer aus 150 g Methyljodid gewonnenen, auf 0° abgekühlten Grignardlösung. Zur Aufarbeitung wurde auf Eis gegossen und der Eindampfrückstand der Ätherphase mit Wasserdampf in 2*n* HCl übergetrieben. Diese hinterließ beim Eindampfen i. Vak. 12 g kristallines *II*-Hydrochlorid vom Schmp. 98°.

Die Benzoylierung von II zu III erfolgte durch Umsetzung von *II*-Hydrochlorid mit Benzoylchlorid und Natronlauge nach SCHOTTEN-BAUMANN. Ausb. 76%; Schmp. nach Umkristallisieren aus Äther 36–37°.

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2$ (165.2) Ber. C 65.45 H 6.71 N 8.48 Gef. C 64.76 H 6.64 N 8.16

Freies III war unbeständig und zersetzte sich als unterkühlte Schmelze schon bei Raumtemperatur innerhalb einiger Monate vollständig. Hierbei bildete sich, neben öligen Produkten, gut kristallisiertes saures Dimethylammonium-benzoat⁷⁾ vom Schmp. 127°. Beim Versuch der

⁷⁾ M. DESCUDÉ, Ann. Chimie [7] 29, 545 [1903].

Vakuumdestillation erfolgte bei 50° nahezu explosionsartige Zers. Auch die alkalische Hydrolyse der Estergruppe verlief ungewöhnlich rasch. Sie war nach 15 min. Schütteln der Suspension von III in 2*n* NaOH in der Kälte quantitativ beendet.

2. *N,N*-Dibenzyl-*O*-äthyl-hydroxylamin (I): 10 g *O*-Äthyl-hydroxylamin wurden mit 41 g Benzylchlorid, 47 g krist. Natriumcarbonat und 100 ccm 90-proz. Äthanol 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Es bildeten sich 2 Schichten, aus denen die Benzilylierungsprodukte nach Zusatz von 200 ccm Wasser mehrmals mit Äther extrahiert und nach Trocknen der Ätherphase mit Chlorwasserstoff als Hydrochloride gefällt wurden. Die Reinigung erfolgte durch Lösen der Hydrochloride in 200 ccm Wasser, Aufnehmen des durch sofortige Hydrolyse bevorzugt freigesetzten Trialkylhydroxylamins mit Äther und erneutes Ausfällen mit Chlorwasserstoff. Das entstehende *I*-Hydrochlorid ist nahezu rein. Ausb. 9.0 g (23%); Schmp. nach Umkristallisieren aus absol. Äthanol 145–146°. Die freie Base destilliert unzers. bei 176 bis 178°/18 Torr.

$C_{16}H_{20}ClNO$ (277.8) Ber. Cl 12.77 Gef. Cl 13.11

3. 2-Nitro-isobutan (XV): Zu 20 g *tert*.-Butylamin in 50 ccm Methylenchlorid ließ man unter Eiskühlung und intensivem Rühren im Laufe von 2 Stdn. 137 ccm 40-proz. Peressigsäure zutropfen. Die anfangs sehr heftige Reaktion führte über das an seiner Blaufärbung kenntliche 2-Nitroso-isobutan (XIV) direkt zur Nitroverbindung. Sie wurde nach Verschwinden der Färbung (nach etwa 2 Tagen bei Raumtemperatur) abgebrochen, obgleich zu diesem Zeitpunkt erst 65% der zur vollständigen Oxydation erforderlichen Peressigsäure verbraucht waren. Zur Aufarbeitung wurde die Säure unter Eiskühlung vorsichtig mit konz. Natronlauge neutralisiert, entstandenes XV in Äther aufgenommen und, nach Extraktion evtl. noch vorhandener Basen, mit Salzsäure destilliert. Ausb. 8.0 g (28%) XV, Sdp. 125–126°, n_D^{20} 1.4015. Die Ausb. ließ sich weder durch längeres Einwirken des Oxydationsmittels noch durch Veränderung der Reaktionstemperatur erhöhen.

4. *N-tert*.-Butyl-*N,O*-diacetyl- (und -dibenzoyl-)hydroxylamin: Zur Ätherlösung von 73.4 g *tert*.-Butyl-magnesiumchlorid wurde unter strengem Feuchtigkeitsausschluß bei –30° eine Ätherlösung von 18.4 g Nitrosylchlorid tropfenweise zugesetzt, anschließend durch vorsichtige Zugabe von Wasser innerhalb etwa 15 Min. aufgearbeitet, und die entstandenen Basen aus der äther. Schicht mit 5*n* HCl extrahiert. Nach Eindampfen der wäßr. Phase verbleibendes *N-tert*.-Butyl-hydroxylamin-hydrochlorid schmolz nach Umkristallisieren aus Essigester bei 178°. Ausb. 6.5 g (14.8%).

$C_4H_{12}ClNO$ (125.6) Ber. Cl 28.23 Gef. Cl 28.42

Das flüssige Diacetylderivat (mit Acetanhydrid in Pyridin erhältlich) siedete bei 102°/19 Torr. Ausb. 82%.

$C_8H_{15}NO_3$ (173.2) Ber. C 55.47 H 8.73 N 8.09 Gef. C 55.84 H 9.00 N 8.45

Dibenzoylderivat (nach SCHOTTEN-BAUMANN erhältlich): Schmp. 97–98° aus wäßr. Methanol. Ausb. 75.%

$C_{18}H_{19}NO_3$ (297.4) Ber. N 4.71 Gef. N 4.67

5. Acetylierung von *N,N*-Di-*tert*.-butyl-hydroxylamin⁶⁾ (IX): Eine Lösung von 4.67 g IX in überschüss. Pyridin wurde mit 5.25 g Acetanhydrid (2 Moll.) 20 Min. unter Rückfluß gekocht und der Ansatz nach dem Erkalten in 4*n* HCl gegossen. Das mit Äther erschöpfend extrahierte Acetylierungsprodukt erwies sich trotz des kleinen Siedebereiches (86–88°/13 Torr) als Gemisch aus je 50% X und *N-tert*.-Butyl-*N,O*-diacetyl-hydroxylamin (s. Vers. 4). Ausb. 2.00 g Gemisch.

$C_{10}H_{21}NO_2$ (187.3)	} 1:1	Ber. C 59.80 H 10.02 N 7.79
$C_8H_{15}NO_3$ (173.2)		Gef. C 59.57 H 10.09 N 8.00

II. Oxydationsreaktionen

6. *N,N*-Dimethyl-*O*-benzoyl-hydroxylamin (III) und Perbenzoesäure: In 3 Parallelversuchen wurde je einer Lösung von 375 mg III in 10 ccm Aceton bei 0° teilweise Perbenzoesäure im Molverhältnis 1:1, 1:2 und 1:3 zugesetzt. Nach Beendigung der sehr rasch verlaufenden Reaktion versetzte man mit 10 ccm *n* NaOH und ließ ca. 30 Min. zur Verseifung evtl. noch vorhandener Estergruppen stehen. Anschließend wurde gegen Phenolphthalein genau neutralisiert und der am Geruch erkennbare Formaldehyd nach Überführung in Natriumformiat in bekannter Weise bestimmt⁸⁾. Ausbb. 63 mg (92 Mol %), 132 mg (193 Mol %) und 118 mg (173 Mol %). Beim optimalen Molverhältnis 1:2 werden also beide Methylgruppen quantitativ in Formaldehyd übergeführt.

7. *N,N*-Dibenzyl-*O*-äthyl-hydroxylamin (I) und Peressigsäure: Die Lösung von 1.00 g I in 20 ccm Acetonitril wurde unter Eiskühlung vorsichtig mit der äquimolekularen Menge 30-proz. Peressigsäure versetzt und einige Tage im Eisschrank aufbewahrt. Zur Isolierung der Stickstoffbasen verdünnte man mit 2*n* HCl und extrahierte erschöpfend mit Äther. Die wäßr. Phase hinterließ beim Eindampfen i. Vak. 0.50 g (75 %) eines stark reduzierenden Hydrochlorids, das nach Umkristallisieren aus Essigester bei 110° schmolz und sich durch Mischschmelzprobe mit einem Vergleichspräparat als *N*-Benzyl-hydroxylamin erwies.

Ein Parallelversuch mit 1.67 g I wurde wie folgt auf die entstandenen Aldehyde aufgearbeitet: Nach Beendigung der Reaktion dampfte man etwa 80 % des Lösungsmittels über eine Mikrokolonne ab, wobei der Acetaldehyd quantitativ mit überging, der Benzaldehyd quantitativ im Destillationsrückstand verblieb. Ersterer ließ sich in Gegenwart des katalytisch wirkenden Acetonitrils in gleicher Weise wie Formaldehyd⁸⁾ bestimmen. Ausb. 71 mg (24 %). Der quantitative Nachweis des Benzaldehyds erfolgte über das Phenylhydrazon⁹⁾. Ausb. 154 mg (21 %).

8. Oxydation von Phthaloxim¹⁰⁾ (VII):

a) Eine Lösung von 4.9 g VII in 100 ccm Pyridin wurde in einer Apparatur, aus der sich die entstehenden Gase mit Hilfe eines Kohlendioxidstromes in ein mit konz. Kalilauge gefülltes Gasometer überführen ließen, mit 7.5 g Bleidioxid versetzt und unter starkem Rühren vorsichtig bis zur beginnenden Gasentwicklung erwärmt. Erst nach Abklingen der leicht einen stürmischen Verlauf nehmenden Hauptreaktion durfte weiter erhitzt werden. Es bildeten sich 304 ccm (reduziert, ca. 90 %) eines Gases, das bei Kühlung mit flüssiger Luft zu 98 % zu einer farblosen Kristallmasse kondensierte und auf Grund seiner Dampfdruckkurve (405 Torr/−95°, 520 Torr/−92°, 672 Torr/−89°) sowie auf Grund der Entflammung eines glimmenden Holzspans als Distickstoffmonoxid identifiziert wurde. Der mit flüssiger Luft nicht kondensierbare Anteil des Gases (2 %) verflüssigte sich bei Kühlung mit flüssigem Stickstoff unter geringem Überdruck und erwies sich damit als Stickstoff. Der während der Gasentwicklung angefallene, sehr voluminöse Niederschlag des Monohydrats von Blei(II)-phthalat (10.5 g = 93 %) ließ sich nach Aufschlännen mit weiteren 100 ccm Pyridin leicht von unverbrauchtem Bleidioxid dekantieren und war nach Waschen mit Äther und Trocknen bei 110° analysenrein.

PbC₈H₄O₄·H₂O (389.3) Ber. Pb 53.22 C 24.68 H 1.56 Gef. Pb 53.92 C 24.80 H 1.04

b) 1.63 g VII wurden in der gleichen Apparatur mit 50 ccm Äthanol und 20 ccm 30-proz. Hydroperoxid übergossen und bis zur vollständigen Lösung unter Rückfluß gekocht (ca. 1 Stde.). Es entwickelten sich 446 ccm (reduziert) eines Gases, das zu 75 % aus Sauerstoff (aus in einer Nebenreaktion zersetztem Hydroperoxid stammend) und zu 25 % aus Distick-

⁸⁾ O. BLANK und H. FINKENBEINER, Ber. dtsh. chem. Ges. 31, 2979 [1898].

⁹⁾ H. STACHE, Mh. Chem. 12, 524 [1891].

¹⁰⁾ B. LACH, Ber. dtsh. chem. Ges. 16, 1781 [1883].

stoffmonoxid (99%) bestand. Beim Eindampfen der Reaktionslösung kristallisierten 1.55 g durch Misch-Schmp. identifizierte *Phthalsäure* aus.

9. *N,N*-Di-*tert*.-butyl-hydroxylamin⁶⁾ (IX) und *Perbenzoesäure*: Die mit wenig konz. Natronlauge aus 2.80 g IX-Hydrochlorid freigesetzte Base wurde in Methylenchlorid aufgenommen und mit 6.30 g *Perbenzoesäure* (vermischt mit 1.16 g *Benzoesäure*) im gleichen Solvens versetzt (Gesamtvol. ca. 40 ccm). Nach 14-tägigem Stehenlassen im Eisschrank war die anfängliche Blaufärbung verschwunden und der Verbrauch an *Perbenzoesäure* auf 2.3 Mol (bzw. 4.6 Oxydationsäquivalente) pro Mol Base gestiegen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Wasserstrahlvak. bei Raumtemperatur wurden zunächst die bei 40° Badtemperatur i. Hochvak. flüchtigen Reaktionsprodukte abdestilliert und in einer auf -80° gekühlten Falle aufgefangen. Das Destillat bestand nach dem Auftauen aus zwei flüssigen Phasen, von denen die untere (152 mg = 55%) auf Grund der Blaufärbung von entwässertem Kupfer(II)-sulfat als *Wasser* identifiziert wurde. Die obere Phase lieferte bei Fraktionierung unter Atmosphärendruck 1.10 g einer zwischen 78 und 83° übergehenden, 58% Chlor enthaltenden Flüssigkeit sowie 1.55 g 2-Nitro-isobutan (XV) vom Sdp. 125°. Ausb. 97%, n_D^{20} 1.4012. Die chlorhaltige Flüssigkeit war offensichtlich ein aus dem Lösungsmittel entstandenes Oxydationsprodukt, denn bei Verwendung von Äthylchlorid als Solvens trat an ihrer Stelle Äthanol auf (s. u.). — Die i. Hochvak. bis 40° Badtemperatur nicht flüchtigen Reaktionsprodukte wurden mit Äther/Natronlauge aufgenommen und trennten sich hierbei in 1.76 g (64%) *tert*.-Butylbenzoat (als Eindampfrückstand der Ätherphase gewogen, durch Sdp. (105°/11 Torr) und Brechungsindex (n_D^{20} 1.4898) identifiziert) sowie in 5.45 g *Benzoesäure* vom Schmp. 120° (aus der wäbr.-alkalischen, angesäuerten Phase). *tert*.-Butylbenzoat und *Benzoesäure* enthielten zusammen 99% der in Form von *Perbenzoesäure* eingesetzten Benzoylreste.

Ein analoger Versuch in Äthylchlorid als Lösungsmittel (bei 0°) lieferte 94% d. Th. an XV und 64% d. Th. an *tert*.-Butylbenzoat sowie 98% der eingesetzten Benzoylgruppen in Form von *tert*.-Butylbenzoat und *Benzoesäure*. Wasser ließ sich hier neben dem oben bereits erwähnten Äthanol (0.85 g) nicht fassen.

10. *N,N*-Di-*tert*.-butyl-O-benzoyl-hydroxylamin (XI) und *Perbenzoesäure*: Die analog oben durchgeführte Oxydation von 2.65 g XI mit 3.40 g *Perbenzoesäure* (enthielt 0.66 g *Benzoesäure*) ergab bei einem Verbrauch von 2.2 Mol Oxydationsmittel pro Mol Base 1.04 g XV (95%), 1.31 g *tert*.-Butylbenzoat (69%) und 3.94 g *Benzoesäure*. Die letzteren beiden Substanzen enthielten wiederum zusammen 97% der eingesetzten Benzoylgruppen.

11. *N,N*-Di-*tert*.-butyl-O-acetyl-hydroxylamin (X) und *Perbenzoesäure*: Mangels der reinen Verbindung X wurden 1.44 g des in Vers. 5 beschriebenen Gemisches aus X und *N*-*tert*.-Butyl-*N*-O-diacetyl-hydroxylamin mit *Perbenzoesäure* unter obigen Bedingungen oxydiert. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei den Verss. 9 und 10. Das bei 40° Badtemperatur i. Hochvak. übergehende Destillat enthielt neben XV (370 mg = 93%) auch *Essigsäure* (153 mg = 66%). Ferner erwies sich die bei 110°/15 Torr destillierende Fraktion als Gemisch aus *tert*.-Butylbenzoat und (vermutlich) dem im Ausgangsmaterial enthaltenen, vom Oxydationsmittel nicht angegriffenen *N*-*tert*.-Butyl-*N*-O-diacetyl-hydroxylamin, die beide gleich hoch siedeten. *tert*.-Butylbenzoat ließ sich infolgedessen nur indirekt durch die bei der Esterhydrolyse entstehende *Benzoesäure* nachweisen.

12. *N,N*-Di-*tert*.-butyl-O-benzoyl-hydroxylamin (XI) und *Peressigsäure*: Bei der analogen Oxydation von 1.88 g XI mit 3.6 ccm 40-proz. *Peressigsäure* in 35 ccm Methylenchlorid unter Eiskühlung wurde nach anschließendem 48stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur durch Neutralisieren mit *n* NaOH und erschöpfende Extraktion mit Äther aufgearbeitet. Aus der Ätherphase erhielt man 0.77 g (98%) XV und aus der wäbr. Phase 0.90 g (99%) *Benzoesäure*. Dagegen ließ sich vermutlich entstandenes *tert*.-Butylacetat nicht isolieren.