

Aminyloxide, XVI¹⁾

Über die Darstellung von Acyl-aminyloxiden und ihre Konformation

Hans Günter Aurich* und Jürgen Trösken²⁾

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, D-3550 Marburg/Lahn, Lahmberge

Eingegangen am 28. Juni 1973

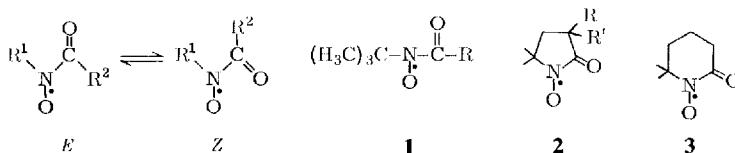
Die bei der Acylierung von *N*-*tert*-Butylhydroxylamin neben den *O*-Acylhydroxylaminen **6** entstehenden Hydroxamsäuren **5** werden zu den offenkettigen Acyl-aminyloxiden **1** oxidiert. Zum Vergleich werden die cyclischen Acyl-aminyloxide **2** und **3** hergestellt. Die Konformation einiger Hydroxamsäuren **5** und der Radikale **1** wird unter Vergleich mit den entsprechenden cyclischen Verbindungen mittels IR- bzw. ESR-Messungen untersucht. Die Energiebarriere für die Ringinversion von **3** wird aus der Temperaturabhängigkeit der Linienverbreiterung des ESR-Spektrums bestimmt.

Aminyl Oxides, XVI¹⁾

Preparation of Acylaminyl Oxides and their Conformational Behaviour

The hydroxamic acids **5**, obtained along with the *O*-acylhydroxylamines **6** upon acylation of *N*-*tert*-butylhydroxylamine, are oxidized to the open-chain acylaminyl oxides **1**. The cyclic acylaminyl oxides **2** and **3** are prepared for purposes of comparison. The conformation of the radicals **1** and of some of the precursors **5** is studied by e.s.r. and i.r. spectroscopy using the corresponding cyclic compounds for comparison. The energy barrier for ring inversion in **3** is determined from temperature-dependent line broadening in the e.s.r. spectrum.

Acyl-aminyloxide können wie Carbonsäurearnide in einer *E*- und einer *Z*-Konformation vorliegen.



Tatsächlich fand *Waters*³⁾ bei *N*-unsubstituierten Acyl-aminyloxiden ($R^1 = H$) im ESR-Spektrum zwei Spezies, die er den beiden Konformeren zuordnete. Im Rahmen unserer Untersuchungen über Konformation und ESR-Parameter konjugierter Aminyloxide⁴⁾ stellten wir einige in der *Z*-Konformation fixierte Aminyloxide

1) XV. Mitteil.: *H. G. Aurich, W. Dersch und H. Forster*, Chem. Ber. **106**, 2854 (1973).

2) Teil der Dissertation, *J. Trösken*, Univ. Marburg 1972, auszugsweise vorgetragen: GDCh-Hauptversammlung 1971 in Karlsruhe, vgl. Angew. Chem. **83**, 892 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 819 (1971).

3) *J. V. Ramsbottom und W. A. Waters*, J. Chem. Soc. B **1966**, 132; *D. F. Minor, W. A. Waters und J. V. Ramsbottom*, ebenda **1967**, 180.

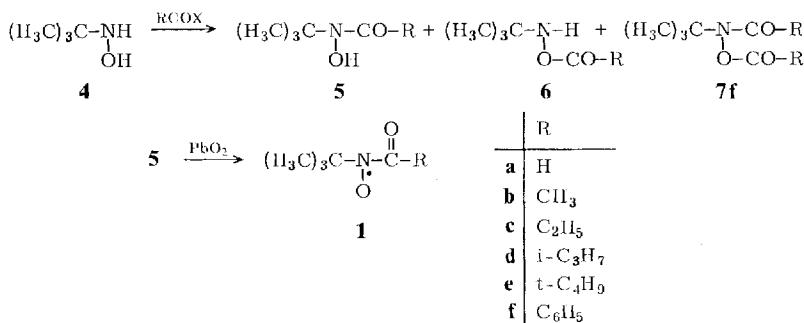
4) I. c.¹⁾ und vorangehende Arbeiten.

(2 und 3) sowie eine Reihe nichtfestgelegter Aminyloxide des Typs 1 her. Mit steigender Größe des Substituenten R sollte für 1 nur mehr die E-Konformation möglich sein.

Von den Radikalen 1 waren einige bereits auf anderem Wege erhalten worden: 1a aus der Reaktion wasserstoffhaltiger Halogenmethyl-Radikale mit 2-Methyl-2-nitrosopropan⁵⁾, 1b und c aus der Photoumsetzung von 2-Methyl-2-nitrosopropan mit Aldehyden⁶⁾ sowie 1f bei der Oxidation von N-Benzyliden-*tert*-butylamin-N-oxid⁷⁾. Unsere unabhängige Synthese sichert in allen Fällen die Struktur als die eines Acyl-alkyl-aminyloxids, wie sie in⁵⁻⁷⁾ angenommen wurde. Die Radikale 1-3 sind in benzolischer Lösung über Stunden stabil.

Die Acylierung von *N-tert*-Butylhydroxylamin

Zur Herstellung der Radikale 1 wurde *N-tert*-Butylhydroxylamin (4) mit Ameisen-säure-äthylester bzw. den entsprechenden Säurechloriden in Gegenwart von Triäthylamin in die Hydroxamsäuren 5 übergeführt, die dann mit Bleidioxid zu den Radikalen 1 oxidiert wurden.



Als außerordentlich störende Nebenreaktion tritt dabei *O*-Acylierung des Hydroxylamins auf, wie sie bereits früher bei der Acylierung von *N*-Tritylhydroxylamin beobachtet worden war⁸⁾. Dabei ist die Bildung des *O*-Acylhydroxylamins umso stärker begünstigt, je sperriger der Acylrest ist. Tab. 1 zeigt die durch Auswertung der *tert*-Butylsignale im NMR-Spektrum ermittelte Zusammensetzung der Reaktionsmischung.

Die Identifizierung von *O*- bzw. *N*-Acylierungsprodukt gelingt leicht an Hand folgender Unterschiede:

Bis auf 5e geben alle dargestellten *N*-Acyl-*N-tert*-butylhydroxylamine die für Hydroxamsäuren typische Farbreaktion mit Eisen(III)-chlorid. Bei 5e ist offenbar aufgrund der beiden *tert*-Butylgruppen eine Z-Konformation, wie sie zur Komplexbildung notwendig wäre, nicht mehr möglich.

⁵⁾ J. W. Hartgerink, J. B. F. N. Engberts und Th. J. de Boer, Tetrahedron Lett. **1971**, 2709, vgl. auch Lit.¹⁹⁾.

⁶⁾ A. Mackor, Th. A. J. W. Wajer und Th. J. de Boer, Tetrahedron **24**, 1623 (1968).

^{7a)} E. G. Janzen und B. J. Blackburn, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 4481 (1969). — ^{7b)} A. L. Bluhm und J. Weinstein, ebenda **92**, 1444 (1970).

⁸⁾ A. Munoz, F. Mathis und R. Mathis-Neol, C. R. Acad. Sci. **244**, 1751 (1957) [C. A. **51**, 10241a (1957)].

Tab. 1. Zusammensetzung des Reaktionsgemisches bei der Acylierung von *N*-*tert*-Butylhydroxylamin (in %)

R	5	6	7
b	CH ₃	57	43
c	C ₂ H ₅	35	65
d	i-C ₃ H ₇	15	85
e	t-C ₄ H ₉	1	99
f	C ₆ H ₅	23	66
			11

Nur die *N*-Acylverbindungen lassen sich zu Radikalen **1** oxidieren.

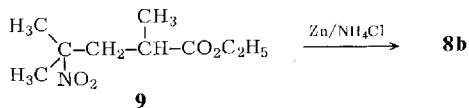
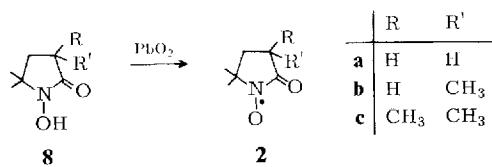
In den IR-Spektren findet man jeweils die für die Gruppierung $-\text{CO}-\text{N}(\text{OH})\text{R}$ ($1590-1630 \text{ cm}^{-1}$) und $-\text{CO}-\text{O}-\text{NHR}$ ($1700-1730 \text{ cm}^{-1}$)⁹⁾ charakteristischen Carbonylabsorptionen. Weiterhin sind im IR-Spektrum im Bereich der OH-, bzw. NH-Valenzschwingung deutliche Unterschiede festzustellen (s. Tab. 5).

Die Protonen der *tert*-Butylgruppe erscheinen im NMR-Spektrum der *N*-Acylverbindung bei niedrigerem Feld ($\delta = 1.33-1.44 \text{ ppm}$) als bei dem *O*-Acylderivat ($\delta = 1.10-1.23 \text{ ppm}$)⁹⁾. Schließlich sind die *N*-Acylverbindungen deutlich schwerer flüchtig als die *O*-Isomeren, was auf stärkere Wasserstoffbrücken der OH- gegenüber der NH-Gruppe zurückzuführen ist.

Bei der Benzoylierung von *N*-*tert*-Butylhydroxylamin treten außer den *N*- und *O*-Acylprodukten **5** und **6** 11 % des *O,N*-Diacylderivats **7f**¹⁰⁾ auf.

Darstellung cyclischer Acyl-aminyloxide

Durch Oxidation der entsprechenden cyclischen Hydroxamsäuren **8** lassen sich die Radikale **2** erhalten¹¹⁾. Von den Hydroxypyrrolidonen **8** sind **8a**¹²⁾ und **8c**¹³⁾ bereits beschrieben. **8b** ließ sich analog zu **8a** durch reduktive Cyclisierung von 2,4-Dimethyl-4-nitrovaleriansäure-äthylester (**9**) mittels Zink/Ammoniumchlorid darstellen.



⁹⁾ Vgl. auch H. G. Aurich und H.-G. Scharpenberg, Chem. Ber. **106**, 1881 (1973).

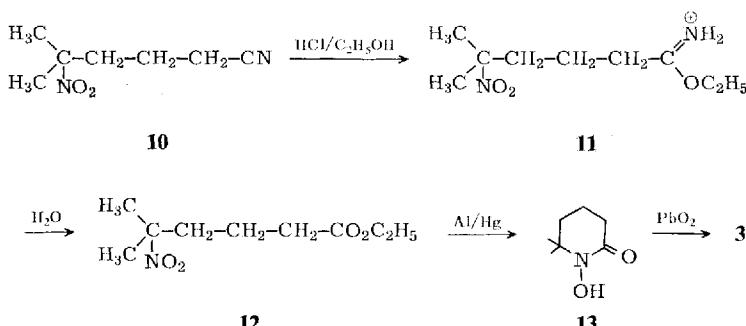
¹⁰⁾ O. Exner und B. Kakáč, Coll. Czech. Chem. Commun. **28**, 1656 (1963).

¹¹⁾ H. G. Aurich und J. Tröskén, Liebigs Ann. Chem. **745**, 159 (1971).

¹²⁾ R. Bonnet, R. F. C. Brown, V. M. Clark, I. O. Sutherland und Sir A. Todd, J. Chem. Soc. **1959**, 2099.

¹³⁾ J. F. Elsworth und M. Lamchen, J. Chem. Soc. C **1966**, 1477.

Zur Herstellung des Radikals **3** wurde, ausgehend vom 5-Methyl-5-nitrocaptopro-nitril (**10**)¹⁴, über das Imidsäureester-hydrochlorid **11** der Ester **12** hergestellt, dessen reduktive Cyclisierung mit Aluminiumamalgam, allerdings in sehr geringer Ausbeute, die Hydroxamsäure **13** lieferte. Versuche mit einigen anderen Reduktionsmitteln (Zink/Ammoniumchlorid, Natriumborhydrid in Gegenwart von Palladium auf Kohle) führten nicht zum gesuchten Produkt. **13** ließ sich glatt zum Radikal **3** oxidiieren. Die Hydroxamsäuren **8** und **13** geben eine tiefe rotviolette Färbung mit Eisen(III)-chlorid.



Die IR-Spektren der Hydroxamsäuren

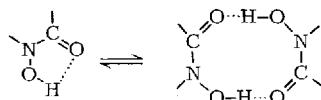
Die IR-Spektren der Hydroxamsäuren **5**, **8** und **13** zeigen als Filme die für OH-Gruppen charakteristische breite Bande im Bereich um 3100 cm^{-1} , die auch in den IR-Spektren in konzentrierter Lösung in Tetrachlorkohlenstoff auftritt. In verdünnter Lösung (10^{-3} M und geringere Konzentration) stellt man jedoch entscheidende Unterschiede fest. So findet man für die Acetohydroxamsäure **5b** die für eine freie OH-Gruppe charakteristische scharfe Absorption bei 3550 cm^{-1} , während die für intramolekulare Wasserstoffbrücken typische Absorptionsbande im Falle der Formohydroxamsäure **5a** ($\tilde{\nu}_{\text{OH}} = 3260\text{ cm}^{-1}$) und der beiden cyclischen Hydroxamsäuren **8a** ($\tilde{\nu}_{\text{OH}} = 3360\text{ cm}^{-1}$) und **13** ($\tilde{\nu}_{\text{OH}} = 3250\text{ cm}^{-1}$) beobachtet wird. Die Lage dieser Absorption bei relativ hohen Wellenzahlen deutet allerdings auf eine verhältnismäßig schwache intramolekulare Wasserstoffbrücke hin. Ursache dafür dürfte die im Vergleich zu den Chelat-Sechsringen (z. B. β -Diketone oder 1-Hydroxy-2-acyl-aromaten) ungünstige Geometrie des Chelat-Fünfrings sein (relativ große Entfernung von Hydroxy- und Carbonylgruppe)¹⁵⁾. Erwartungsgemäß macht sich dieser Effekt bei **8a** besonders stark bemerkbar.

Die einer intermolekularen Wasserstoffbrücke entsprechende breite Bande bei etwa 3100 cm^{-1} bleibt nur im Spektrum von **8a** auch bei größter Verdünnung (10^{-4} M) noch erhalten. Das auf die Konkurrenz zwischen intra- und intermolekularer Wasserstoffbrücke zurückzuführende Gleichgewicht zwischen Monomerem und Dimerem wird also in diesem Falle auch bei hoher Verdünnung nicht völlig zugunsten des

¹⁴⁾ H. G. Aurich und J. Trösken, Chem. Ber. **105**, 1216 (1972).

¹⁵⁾ Zur Frage der IR-spektroskopischen Untersuchung von Wasserstoffbrücken zwischen Hydroxy- und Carbonylgruppen siehe: *L. J. Bellamy*, *Advances in Infrared Group Frequencies*, S. 261 ff., Methuen u. Co Ltd., London 1968. Dort weitere Literaturhinweise. Siehe aber auch Lit. ^{16a}).

Monomeren verschoben. Die besonders stark ausgeprägte Tendenz zur Dimerisierung für **8a** wird auch durch den bei der osmotometrischen Mol.-Massebestimmung für eine ca. 0.05 M Lösung in Benzol erhaltenen Wert von 260 ± 10 (theoretisch 165 für das Monomere) bestätigt.



Eine ähnliche Konkurrenz zwischen intra- und intermolekularer Wasserstoffbrücke in Lösung, d. h. gleichzeitiges Auftreten von Monomerem und Dimerem, ist auch beim 2-Formyl- bzw. 2-Acetylpyrrol bekannt¹⁶⁾. Dagegen liegt Tropolon sowohl in verdünnter als auch in konzentrierter Lösung nur mit intramolekularer Wasserstoffbrücke vor (Chelat-Fünfring), im Kristall wird allerdings auch hier eine intermolekulare Wasserstoffbrücke beobachtet¹⁷⁾. Während durch den Nachweis der intramolekularen Wasserstoffbrücke in **5a** für diese Verbindung die *Z*-Konformation gesichert ist, zeigt das Fehlen der intramolekularen Wasserstoffbrücke in **5b** an, daß das Molekül in der *E*-Konformation vorliegt. Eine mehr oder weniger starke Verdrillung von Hydroxylamin- und Carbonylgruppierung läßt sich aufgrund der Carbonylabsorption ($\tilde{\nu}_{CO} = 1605 \text{ cm}^{-1}$ in Tetrachlorkohlenstoff, ca. 1 M) ausschließen.

Die ESR-Spektren der Acyl-aminyloxide

Die ESR-Spektren der cyclischen Radikale **2** und **3** zeigen mit Ausnahme von **2c** außer der Kopplung mit dem Stickstoffatom noch weitere Aufspaltungen (Kopplungskonstanten siehe Tab. 2). Wie der Vergleich **2a**–**2c** ergibt, werden diese durch die Protonen in der 4-Stellung des Rings (γ -Position zum Aminyloxid-Stickstoff) verursacht. Bei **2b** wird neben der Kopplung des γ -Protons noch die sehr viel kleinere Kopplung mit den drei Protonen der Methylgruppe in 4-Stellung (δ -Protonen) sichtbar. Die sehr stark verschiedenen Protonenkopplungen für Wasserstoff- und Methylgruppe in 4-Position – im Falle **2c** $a_{CH_3}^H <$ Linienbreite – zeigen, daß die Spindichteübertragung in diese Position durch Hyperkonjugation zustande kommt¹⁸⁾.

Tab. 2. Kopplungskonstanten der Aminyloxide **2** und **3** in Benzol (in Gauß)

	R	R'	a^N	$a_{R,R'}^H$
2,2-Dimethyl-5-oxopyrrolidin-1-yl-1-oxid	2a	H	H	6.45 3.28 (2 H)
2,2,4-Trimethyl-5-oxopyrrolidin-1-yl-1-oxid	2b	H	CH ₃	6.48 3.86 (1 H), 0.32 (3 H)
2,2,4,4-Tetramethyl-5-oxopyrrolidin-1-yl-1-oxid	2c	CH ₃	CH ₃	6.36 —
2,2-Dimethyl-6-oxopiperidin-1-yl-1-oxid	3	—	—	6.90 1.54 (2 H) ^{a)}

^{a)} Protonen in 4-Stellung.

^{16a)} K. Hafner, H. E. A. Kramer, H. Musso, G. Ploss und G. Schulz, Chem. Ber. **97**, 2066 (1964). – ^{16b)} A. Jung, Method. Phys. Anal. **6**, 54 (1970) [C. A. 72, 131667 g (1970)].

¹⁷⁾ K. Kuratani, M. Tsuboi und T. Shimanouchi, Bull. Chem. Soc. Japan **25**, 250 (1952).

¹⁸⁾ Siehe z. B. A. Berndt, Tetrahedron **25**, 37 (1969).

Sowohl die Kopplungen des Stickstoffs als auch die der Protonen in 4-Stellung sind deutlich von der Ringgröße abhängig; und zwar wächst die Stickstoffkopplungskonstante mit steigender Ringgröße, während die Protonenkopplung abnimmt.

Dies könnte auf abnehmende Konjugation, bewirkt durch Verdrillung zwischen Aminyloxid- und Carbonylgruppe, beim Übergang vom Fünf- zum Sechsring zurückzuführen sein, denn dadurch müßte die Spindichte in der Aminyloxid-Funktion und damit die Stickstoffkopplungskonstante zunehmen, während das umgekehrte für die durch die Protonenkopplung angezeigte Spindichte am Carbonylkohlenstoff gelten sollte.

Im Unterschied zu den cyclischen Acyl-aminyoxiden bestehen die ESR-Spektren der Acyl-aminyoxide **1b**–**f** nur aus drei Linien im Intensitätsverhältnis 1:1:1 (Kopplungskonstanten a^N siehe Tab. 3). Die Protonen des Acylrests (γ -Protonen) koppeln hier also praktisch nicht mehr mit dem ungepaarten Elektron. Andere Autoren fanden¹⁹⁾ sogar beim *N*-Acetyl-*N*-[D₉]-*tert*-butylaminyloxid trotz extrem geringer Linienbreite keine Kopplung der Acetylprotonen.

Tab. 3. Kopplungskonstanten der Aminyoxide **1** in Benzol (in Gauß)

	R	a^N	$\frac{H}{a_R}$
<i>N</i> - <i>tert</i> -Butyl- <i>N</i> -formylaminyloxid	1a	H (Lit. ⁵⁾ : 7.0)	1.35 (1.4)
<i>N</i> -Acetyl- <i>N</i> - <i>tert</i> -butylaminyloxid	1b	CH ₃ (Lit. ⁶⁾ : 8.0)	—
<i>N</i> - <i>tert</i> -Butyl- <i>N</i> -propionylaminyloxid	1c	C ₂ H ₅ (Lit. ⁶⁾ : 8.0)	—
<i>N</i> - <i>tert</i> -Butyl- <i>N</i> -isobutyrylaminyloxid	1d	CH(CH ₃) ₂	—
<i>N</i> - <i>tert</i> -Butyl- <i>N</i> -pivaloylaminyloxid	1e	C(CH ₃) ₃	—
<i>N</i> -Benzoyl- <i>N</i> - <i>tert</i> -butylaminyloxid	1f	C ₆ H ₅ (Lit. ^{7a)} : 7.67) (Lit. ^{7b)} : 7.90)	—

Die nur äußerst geringe Änderung der Stickstoffkopplungskonstanten in der Reihe **1b**–**f** trotz erheblicher Unterschiede in der Sperrigkeit des Restes R zusammen mit der geringen Änderung zwischen R = Phenyl und R = Alkyl lassen sich nur mit gleicher Geometrie dieser Radikale vereinbaren.

Sterische Argumente – die starke sterische Behinderung zwischen den beiden *tert*-Butylgruppen würde eine Z-Konformation für **1e** unmöglich machen – sprechen für die E-Konformation in der Reihe **1b**–**f**. Die gleichen Argumente sind sicher auch für das Ausbleiben der FeCl₃-Reaktion im Falle **5b** verantwortlich, das Fehlen einer intramolekularen Wasserstoffbrücke in **5b** beweist außerdem das Vorliegen der entsprechenden Hydroxamsäure in der E-Konformation. Die deutlich kleineren Kopplungskonstanten a^N für die in der Z-Konformation fixierten cyclischen Aminyloxide **2** und **3** und das unterschiedliche Verhalten der γ -Protonen ist eine weitere Bestätigung für die E-Konformation von **1b**–**f**.

¹⁹⁾ C. M. Camaggi, R. J. Holman und M. J. Perkins, J. C. S. Perkin II 1972, 501.

Dagegen kann die deutlich niedrigere Stickstoffkopplungskonstante von **1a** nicht allein auf einen induktiven Effekt zurückgeführt werden. Sie fällt zudem in den Erwartungsbereich für das *Z*-Konformere, wie der Vergleich mit den Werten von **2** und **3** zeigt. Für die *Z*-Konformation von **1a** sprechen außerdem:

a) das Auftreten einer Kopplung des Formylprotons (β -Proton) in Parallel zur Kopplung der γ -Protonen in den *Z*-fixierten Aminyloxiden **2** und **3**, während für die in der *E*-Konformation auftretenden Aminyloxide **1b** – **f** keine Kopplung der γ -Protonen festzustellen ist,

b) die *Z*-Konformation der Hydroxamsäure **5a**.

Damit kann die *Z*-Konformation, die auch andere Autoren für dieses Radikal bereits diskutierten¹⁹⁾ als gesichert gelten. Im Lichte dieser Ergebnisse (*E*-Konformation: größerer Wert für a^N , keine Kopplung von γ -Protonen – *Z*-Konformation: kleinerer Wert für a^N , Kopplung von β - bzw. γ -Protonen) erscheint die von *Waters*³⁾ für die *N*-unsubstituierten Acyl-aminyoxide getroffene Zuordnung revisionsbedürftig.

Die Ringinversion des 2,2-Dimethyl-6-oxopiperidin-1-yl-1-oxids (3)

Eine weitere Information über das cyclische Aminyoxid **3** erhält man aus der Temperaturabhängigkeit seines ESR-Spektrums (Abb. 1). Mit sinkender Temperatur wird die Auflösung besser, es erscheint eine Multiplettaufspaltung jeder Linie durch die Protonen der Methylgruppen. Zusätzlich aber wird die mittlere Linie in jeder der drei Liniengruppen verbreitert, so daß ihre Amplitude (A_1) relativ zu der der anderen zwei Linien (A_2) abnimmt. Diese Verbreiterung ist die Folge eines auf der ESR-Zeitskala mittelschnellen dynamischen Prozesses²⁰⁾.

Nimmt man an, daß bei etwa coplanarer Einstellung von Aminyoxid- und Carbonylgruppe der Ring in **3** eine Halbsessel-Konformation einnimmt, so sind zwei Einstellungen gleicher Energie möglich.



Bei schnellem Umklappen des Ringes werden die beiden Protonen H_α und H_β äquivalent, im ESR-Spektrum tritt ein Triplet im Verhältnis 1:2:1 auf. Verläuft dieser Prozeß langsamer, so wird die Komponente mit $M_J = 0$, d.h. die mittlere Linie des Triplets, verbreitert, bis im Fall sehr langsamem Austauschs ein Dublett von Dubletts für die beiden unterschiedlichen Protonen erscheint.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Linienverbreiterung (s. Tab. 6) läßt sich die Aktivierungsenergie entnehmen²⁰⁾. Trägt man $\log \left(\sqrt{2 \frac{A_1}{A_2}} - 1 \right)$ (A_1, A_2 : Amplitude der Linien mit $M_J = 0$ bzw. $M_J = \pm 1$) gegen die reziproke Temperatur auf, so erhält man eine Gerade (Abb. 2), aus deren Steigung sich die Aktivierungsenergie zu 8.6 kcal mol⁻¹ ergibt.

²⁰⁾ A. Hudson und G. R. Luckhurst, Chem. Rev. **69**, 191 (1969).

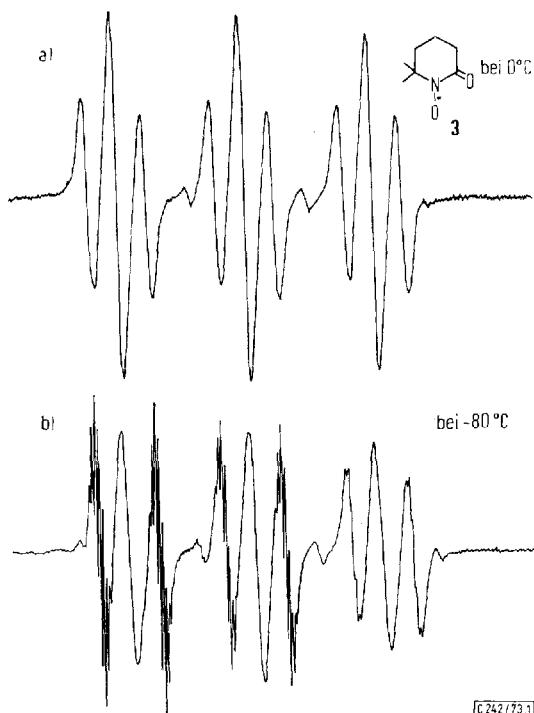


Abb. 1. ESR-Spektrum von **3** in Toluol
a) bei 0°C b) bei -80°C

Dieser Wert liegt deutlich höher als der für die Ringinversion des Cyclohexyl-Radikals von 4.9 kcal mol⁻¹²¹) bzw. die ähnliche konformative Umwandlung des 3,3-Dimethylglutarimidyl-*N*-oxids²²) mit 4.5 kcal mol⁻¹.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Zur Aufnahme der ESR-Spektren dienten die Spektrometer V 4501/A und E9 der Fa. Varian.

N-tert-Butyl-formohydroxamsäure (5a): Ein Gemisch von 1.79 g (20.0 mmol) *N*-tert-Butylhydroxylamin (**4**) und 1.48 g (20.0 mmol) Ameisensäure-äthylester wird 2 Tage bei Raumtemp. stehengelassen. Dabei tritt vollständige Lösung ein, später scheiden sich reichlich feine Nadeln ab. Das Reaktionsgemisch wird i. Vak. eingedampft, im Vakuumexsiccator über P_2O_5 getrocknet und sublimiert. Man erhält nach Umkristallisieren aus Petroläther (Sdp.

21) *S. Ogawa und R. Fessenden, J. Chem. Phys. 41, 994 (1964).*

22) P. Chenavas, Préparation et étude de radicaux nitroxylées diacylées. These de doctorat, Rapport CEA-R-3687 Gif-sur-Yvette 1969.

40–60°C) 0.9 g (40%) **5a**, Schmp. 60°C (Zers.). — IR (CCl₄): 3090 (OH), 1630 (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.44 ppm (s, (CH₃)₃C), 8.06 (s, CH), 8.2 (s, austauschbar mit D₂O, OH).

C₅H₁₁NO₂ (117.1) Ber. C 51.26 H 9.46 N 11.96

Gef. C 51.14 H 9.44 N 11.88 Mol.-Masse 117 (MS)

Allgemeine Vorschrift zur Acylierung von N-tert-Butylhydroxylamin: 1.79 g (20.0 mmol) N-tert-Butylhydroxylamin (**4**) und 2.02 g (2.76 ml, 20.0 mmol) Triäthylamin werden in 20 ml Benzol gelöst und unter Röhren und Eiskühlung langsam mit einer Lösung von 20.0 mmol des betreffenden Säurechlorids in 10 ml Benzol versetzt. Es wird noch 30 min bei Raumtemp. nachgerührt, dann vom Triäthylammoniumchlorid abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Das Reaktionsgemisch aus der Umsetzung mit den aliphatischen Säurechloriden wird im Wasserstrahl-Vakuum destilliert, wobei man das O-Acylhydroxylamin gewinnt. Der Rückstand wird entweder bei Ölumpen-Vakuum destilliert (**5b, c**) oder kristallisiert (Petroläther, Sdp. 40–60°C). Das Produktgemisch aus der Umsetzung mit Benzoylchlorid wird mit 50 ml Petroläther (40–60°C) versetzt und einen Tag im Kühlschrank belassen. Dabei kristallisiert die Hydroxamsäure **5f** aus. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird mit 10 ml Äthanol aufgenommen und Wasser bis zur eben bleibenden Trübung zugegeben. Im Kühlschrank kristallisiert die O-Acylhydroxamsäure **7f** aus [Schmp. 98 bis 99°C, Lit.¹⁰ 101°C]. — IR (KBr): 1760 und 1650 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.63 ppm (s, (CH₃)₃C), 7.5 (mc, C₆H₅)]. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird das O-Acylhydroxylamin **6f** destilliert.

Es wurden die in Tab. 4 aufgeführten Hydroxamsäuren **5** und O-Acylhydroxylamine **6** erhalten.

Tab. 4. Dargestellte Verbindungen **5** und **6**

	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse		
		C	H	N
<i>N-tert-Butylacetohydroxamsäure (5b)¹¹</i>				
<i>N-tert-Butylpropionohydroxamsäure (5c)</i>	C ₇ H ₁₅ NO ₂ (145.2)	Ber. 57.90	10.41	9.65
		Gef. 57.94	10.30	9.62
		Mol.-Masse 145 (MS)		
<i>N-tert-Butylisobutyrohydroxamsäure (5d)</i>	C ₈ H ₁₇ NO ₂ (159.2)	Ber. 60.34	10.76	8.80
		Gef. 60.01	10.97	8.44
		Mol.-Masse 159 (MS)		
<i>N-tert-Butylpivalohydroxamsäure (5e)</i>	C ₉ H ₁₉ NO ₂ (173.2)	Ber. 62.39	11.05	8.09
		Gef. 60.84	11.13	7.91
		Mol.-Masse 173 (MS)		
<i>N-tert-Butylbenzohydroxamsäure (5f)¹⁰</i>				
<i>O-Acetyl-N-tert-butylhydroxylamin (6b)</i>	C ₆ H ₁₃ NO ₂ (131.2)	Ber. 54.94	9.99	10.68
		Gef. 55.10	9.84	10.56
		Mol.-Masse 131 (MS)		
<i>N-tert-Butyl-O-propionylhydroxylamin (6c)</i>	C ₇ H ₁₅ NO ₂ (145.2)	Ber. 57.90	10.41	9.65
		Gef. 57.97	10.46	9.53
		Mol.-Masse 145 (MS)		
<i>N-tert-Butyl-O-isobutyrylhydroxylamin (6d)</i>	C ₈ H ₁₇ NO ₂ (159.2)	Ber. 60.34	10.76	8.80
		Gef. 60.22	10.79	8.75
		Mol.-Masse 159 (MS)		
<i>N-tert-Butyl-O-pivaloylhydroxylamin (6e)</i>	C ₉ H ₁₉ NO ₂ (173.2)	Ber. 62.39	11.05	8.09
		Gef. 62.37	11.13	8.01
		Mol.-Masse 173 (MS)		
<i>O-Benzoyl-N-tert-butylhydroxylamin (6f)</i>	C ₁₁ H ₁₅ NO ₂ (193.2)	Ber. 68.37	7.82	7.25
		Gef. 68.36	7.82	7.31
		Mol.-Masse 193 (MS)		

Tab. 5. Eigenschaften von **5** und **6**

	Sdp. (Torr)	n_D^{20}	IR (OH bzw. NH, C=O) cm^{-1}	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ (ppm)
5b	93°C (0.5)	1.4474	(CCl_4) 3160, 1605 (Film) 3170, 1790, 1605	1.39 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.03 (s, CH_3), 9.5 (s, austauschbar mit D_2O , OH)
5c	100°C (0.1)	1.4485	(Film) 3180, 1790, 1605	1.44 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.10 (t, $J = 8$ Hz, CH_3), 2.45 (q, $J = 8$ Hz, CH_2), 7.7 (s, austauschbar mit D_2O , OH)
5d	Schmp. 81°C	—	(KBr) 3180, 1610	1.42 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.05 (d, $J = 7$ Hz, CH_3), 3.09 (m, $J = 7$ Hz, CH), 7.9 (s, OH)
5e	Schmp. 143°C	—	(KBr) 3140, 1590	
5f	Schmp. 109°C Lit. ¹⁰⁾ 113°C	—	(KBr) 3160, 1600	1.34 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 7.3 (s, C_6H_5), 8.2 (s, austauschbar mit D_2O , OH)
6b	45°C (12)	1.4136	(Film) 3230, 1730	1.14 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.80 (s, CH_3), 8.7 (s, austauschbar mit D_2O , NH)
6c	65°C (12)	1.4173	(Film) 3230, 1730	1.10 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.17 (t, $J = 8.0$ Hz, CH_3), 2.20 (q, $J = 8.0$ Hz, CH_2), 7.6 (s, austauschbar mit D_2O , NH)
6d	76°C (24)	1.4152	(Film) 3230, 1730	1.10 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.15 (d, $J = 9.4$ Hz, CH_3), 2.66 (m, $J = 9.4$ Hz), 6.5 (s, austauschbar mit D_2O , NH)
6e	26°C (0.1)	1.4139	(Film) 3230, 1725	1.11 (s, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 1.22 (s, $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$), 7.2 (s, austauschbar mit D_2O , NH)
6f	73°C (0.5)	1.5052	(Film) 3220, 1710	1.23 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 7.9 (mc, C_6H_5), 7.5 (s, austauschbar mit D_2O , NH)

1-Hydroxy-3,5,5-trimethyl-2-pyrrolidon (8b): Eine Lösung von 0.60 g 2,4-Dimethyl-4-nitrovaleriansäure-äthylester (**9**) (dargestellt nach ²³⁾) und 0.20 g NH_4Cl in 20 ml 50proz. Äthanol wird unter heftigem Rühren im Verlauf 1 h bei 0°C portionsweise mit 1.00 g Zn-Staub versetzt. Es wird noch 2 h nachgerührt, filtriert und gründlich mit Wasser nachgewaschen. Dann wird mit konz. Salzsäure schwach angesäuert und wiederholt mit Chloroform extrahiert. Nach Trocknung über Na_2SO_4 wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand aus Petroläther (Sdp. 60–70°C) umkristallisiert. Man erhält 170 mg (38%) **8b** als farblose Nadelchen. Schmp. 86°C (Zers.).

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_2$ (143.2) Ber. C 58.72 H 9.15 N 9.78 Gef. C 58.69 H 8.87 N 9.40

5-Methyl-5-nitrocapronimidsäure-äthylester-hydrochlorid (11): Die Lösung von 5.06 g (0.0320 mol) 5-Methyl-5-nitrocapronitril (**10**)¹⁴⁾ in 70 ml trockenem Äther wird mit 1.47 g (1.87 ml, 0.0320 mol) absol. Äthanol versetzt und unter Kühlung (Eis-Kochsalz) mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Die klare Lösung wird einen Tag im Kühlschrank belassen und dann in 500 ml trockenen Äther eingetropft. Dabei fällt das Imidsäureester-hydrochlorid

²³⁾ M. Kloetzel, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 3571 (1948).

als weißer, kristalliner Niederschlag aus. Die Analysenprobe wurde durch Lösen in möglichst wenig Eisessig und Ausfällen mit trockenem Äther gereinigt. Ausb. 6.10 g (75%), Schmp. 104–105°C. — IR (KBr): 3420 (NH), 1620 cm^{-1} (C=N).

$[\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_3]\text{Cl}$ (238.8) Ber. C 45.3 H 8.02 N 11.74 Gef. C 44.8 H 8.00 N 12.15

5-Methyl-5-nitrocopronsäure-äthylester (**12**): 5.95 g (0.025 mol) Imidsäureester-hydrochlorid **11** werden in 50 ml absol. Äthanol suspendiert und mit 0.450 g (0.025 mol) Wasser versetzt, worauf Lösung eintritt. Über Nacht scheiden sich Kristalle von NH_4Cl aus. Man gibt 100 ml Äther zu und filtriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels liefert fraktionierte Destillation 3.62 g (71%) **12** als farblose Flüssigkeit, Sdp. 87°C/0.1 Torr, n_{D}^{20} 1.4402. — IR (Film): 2975 (CH), 1720 cm^{-1} (C=O).

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NO}_4$ (202.3) Ber. C 53.19 H 8.43 N 6.89 Gef. C 53.07 H 8.41 N 6.99

1-Hydroxy-6,6-dimethyl-2-piperidon (**13**): Zu 0.50 g Aluminiumamalgam (hergestellt nach²⁴⁾) in 50 ml wassergesättigtem Äther werden 1.0 g (4.95 mmol) des Nitroesters **12**, gelöst in 20 ml feuchtem Äther, getropft. Dabei siedet die Reaktionsmischung unter Rückfluß. Es wird 1 h weiter gerührt und filtriert. Im Filtrat ist mit FeCl_3 kein Produkt nachzuweisen. Durch Lösen des ätherunlöslichen Teils in verd. Salzsäure, gefolgt von erschöpfender Extraktion mit CHCl_3 erhält man nach Trocknen des Extraktes über Na_2SO_4 und Abziehen des Lösungsmittels 20 mg (3%) **13** als farblose Blättchen, die durch Sublimation (100°C/20 Torr) gereinigt werden. Schmp. 79°C. — IR (KBr): 3100, 3200 (OH), 1630 cm^{-1} (C=O). In CCl_4 , ca. 1 m: 3250, 3100 (OH), 1630 cm^{-1} (C=O).

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_2$ (143.2) Ber. C 59.55 H 9.28 N 9.92

Gef. C 59.02 H 9.32 N 10.03 Mol.-Masse 143 (MS)

Die Oxidation der Hydroxamsäuren erfolgte nach I. c.¹¹⁾.

Zur Untersuchung der *Temperaturabhängigkeit des ESR-Spektrums von **3*** wurde eine Lösung in n-Pentan bereitet und am ESR-Spektrometer Varian E9 mit dem Varian Variable Temperature Accessory vermessen.

Tab. 6. Temperaturabhängigkeit des ESR-Spektrums von **3**

T (°C)	$\frac{1}{T} (\text{K}^{-1} \cdot 10^3)$	A_1 (cm)	A_2 (cm)	$\log \left(\sqrt{2 \frac{A_1}{A_2}} - 1 \right)$
–51.2	4.52	11.25	20.10	–1.236
–59.1	4.67	10.10	16.30	–0.947
–67.0	4.85	11.30	14.75	–0.620
–75.2	5.06	11.25	9.65	–0.297
–84.0	5.29	10.50	3.00	+0.217

²⁴⁾ W. Bunge in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. I/2, S. 794, Thieme, Stuttgart 1959.

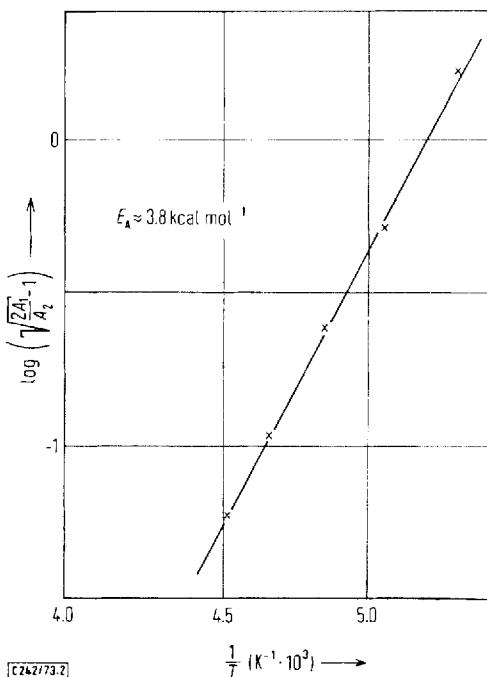


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit des ESR-Spektrums von 3: $\log \left(\sqrt{\frac{2A_1}{A_2}} - 1 \right) = f\left(\frac{1}{T}\right)$

[242/73]