

FRIEDRICH BECKE und GERHARD MUTZ

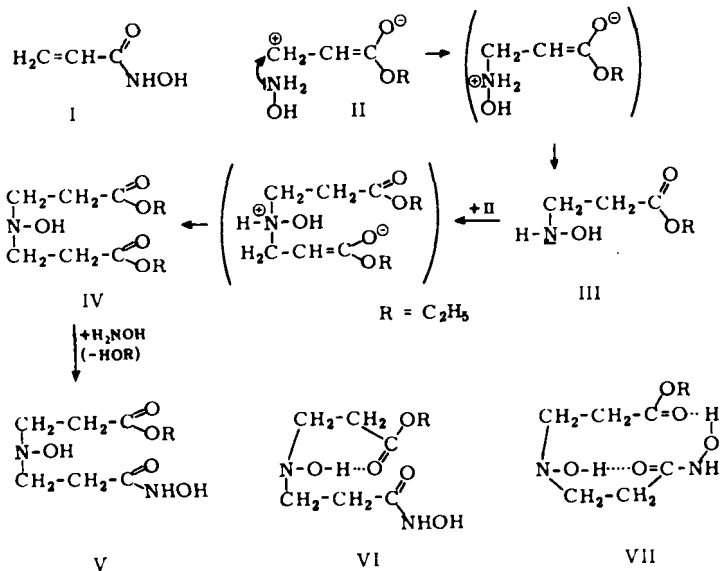
Über die Reaktion von Hydroxylamin mit Acrylsäurederivaten

Aus dem Ammoniaklaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG,
Ludwigshafen am Rhein

(Eingegangen am 23. Dezember 1964)

Acrylsäureester und Hydroxylamin lassen sich glatt zu β,β' -Hydroxylimino-bis-propionsäureestern umsetzen. Mit überschüssigem Hydroxylamin entsteht β,β' -Hydroxylimino-dipropionsäure-ester-hydroxylamid. Acrylhydroxamsäure entsteht bei derartigen Umsetzungen nicht; man kann sie aus Acrylsäurechlorid und Hydroxylamin erhalten.

Bei ihren Untersuchungen über die Umsetzung zwischen Hydroxylamin und ungesättigten Estern hatten L. W. JONES und L. NEUFFER¹⁾ aus Acrylsäure-äthylester und Hydroxylamin in guter Ausbeute eine kristalline Verbindung erhalten und ihr die Konstitution I der Acrylhydroxamsäure zugeschrieben.



Wir hielten die von den genannten Autoren postulierte Reaktionsweise für wenig wahrscheinlich: Aus der polaren Grenzstruktur II heraus sollte der ungesättigte Ester befähigt sein, sich mit der elektronenarmen β -Methylengruppe elektrophil an Hydroxylamin zu addieren unter Bildung von III. Dieses sollte wiederum zur β -Addition an eine weitere Molekel Acrylester befähigt sein, die zum β,β' -Hydroxylimino-dipropionsäure-diäthylester (IV) führen müßte.

¹⁾ J. Amer. chem. Soc. 39, 659 [1917].

Als wir Acrylsäure-äthylester mit Hydroxylamin im Molverhältnis 2 : 1 umsetzten, erhielten wir tatsächlich in guter Ausbeute IV ($R = C_2H_5$), Schmp. 0° , dessen Konstitution außer durch Analysendaten und Molekulargewichtsbestimmung dadurch gesichert erscheint, daß das IR-Spektrum weder Vinyl- noch Säure-Banden enthält.

Die Umsetzung von IV mit Hydroxylamin im Molverhältnis 1 : 1 führte glatt zum Mono-Hydroxamsäurederivat V (Schmp. $115-116^\circ$), dessen IR-Spektrum Banden bei 1730 und 1625/cm aufweist, die auf die Anwesenheit von Ester- und Säureamidgruppen hindeuten, Vinylbanden dagegen fehlen. V erwies sich als die Substanz, die schon JONES und NEUFFER in den Händen gehabt und der sie irrtümlich die Formel I zugeschrieben hatten.

Die Umwandlung von V in eine Bis-Hydroxamsäure gelang auch bei Einsatz überschüssigen Hydroxylamins nicht. V ist offenbar durch starke intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen (etwa im Sinne von Formel VI oder auch VII) stabilisiert. Diese Bindungen deuten sich durch breite Banden bei 3570–2300/cm im Infrarotspektrum an.

Anders als der Acrylsäureester verhielt sich Acrylsäurechlorid gegenüber Hydroxylamin. Das Chlorid erwies sich erwartungsgemäß als stärkeres Acylierungsmittel, bei dem der nucleophile Angriff des Hydroxylamins an der Carbonylgruppe einsetzen konnte. Es entstand daraus Acrylhydroxamsäure (I). Das Infrarotspektrum dieser Substanz zeigt erwartungsgemäß Banden bei 990, 1058, 1613 und 1949/cm, die auch das Spektrum von Acrylamid aufweist, im Gegensatz zu diesem aber noch eine starke, breite Absorptionsbande von 2700–3570/cm.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

β,β' -Hydroxylimino-dipropionsäure-diäthylester (IV): Zu einer frisch bereiteten Lösung von 33 g (1.0 Mol) *Hydroxylamin* in 500 ccm Methanol gibt man bei $15-20^\circ$ unter Rühren 200 g (2.0 Mol) *Acrylsäure-äthylester*, rührt dann noch 1 Stde., destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab, nimmt den öligen Rückstand in wenig Äthanol auf und kühlt die Lösung auf -40° . IV fällt in farblosen Nadeln aus und wird mehrmals aus kaltem Äthanol umkristallisiert. Schmp. 0° ; n_D^{20} 1.4579. Ausb. 95 g (41%). (Die Hydroxylaminlösung wird durch Umsetzen von $[H_3NOH]Cl$ mit der äquivalenten Menge Natriummethylat in Methanol erhalten. Vom ausgefallenen NaCl wird vor der weiteren Umsetzung abgenutscht.)

$C_{10}H_{19}NO_5$ (233.3) Ber. C 51.5 H 8.2 N 6.0 O 34.3 Gef. C 51.3 H 8.7 N 6.0 O 33.8
Mol.-Gew. 230 (kryoskop. in Cyclohexan)

β,β' -Hydroxylimino-dipropionsäure-äthylester-hydroxylamid (V): Wie oben beschrieben, setzt man 33 g *Hydroxylamin* in Methanol mit 100 g *Acrylsäure-äthylester* um. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt ein Kristallbrei, aus dem sich durch Umkristallisieren aus Essigester V rein gewinnen läßt. Schmp. $115-116^\circ$. Ausb. 69 g (63%).

$C_8H_{16}N_2O_5$ (220.2) Ber. C 43.6 H 7.3 N 12.7 Gef. C 43.6 H 7.3 N 13.0

Acrylhydroxamsäure (I): Zu einer Lösung von 66 g (2.0 Mol) *Hydroxylamin* in 1000 ccm Methanol gibt man unter Rühren und Kühlen 90.5 g *Acrylsäurechlorid* (1.0 Mol), das mit 0.5 g Hydrochinon stabilisiert ist. Die Temperatur darf während der Zugabe 15° nicht übersteigen. Man rührt noch eine Stde., engt dann i. Vak. ein und trennt vom ausgefallenen $[H_3NOH]Cl$ ab. Durch Zusatz von Äther wird diese Fällung vervollständigt. Nach Abdampfen

der Filtrate i. Vak. hinterbleibt ein gelbes Öl, dem sich mit heißem Benzol die reine Acrylhydroxamsäure entziehen läßt. / kristallisiert beim Abkühlen des Extraktes in farblosen Nadeln aus. Schmp. 98—99°. Ausb. etwa 7 g (8%).

$C_3H_5NO_2$ (87.1) Ber. C 41.4 H 5.8 N 16.1 O 36.7 Gef. C 41.3 H 6.1 N 16.0 O 36.5

Die angegebene Ausbeute an I bezieht sich auf die analysenreine Substanz. Quantitative Auswertungen der Infrarotspektren (Bande bei 1050/cm) wäßr. Lösungen des Rohproduktes ergeben Ausbeuten um 60—70%. Die Ausbeuteverluste sind demnach bei der Aufarbeitung (vermutlich durch Polymerisation) aufgetreten.

Aus den mit Benzol extrahierten Rückständen des Rohproduktes läßt sich mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid in Pyridin noch Acrylhydroxamsäure als 3,5-Dinitrobenzoat, Schmp. 173° (aus Wasser), gewinnen.

$C_{10}H_7N_3O_7$ (281.2) Ber. C 42.7 H 2.5 N 14.9 Gef. C 42.6 H 2.7 N 14.0
