

ZUR STRUKTUR DES "C-PROPYL-N-PHENYL-NITRONS"

W. Kliegel

Institut für Pharmazeutische Chemie der Technischen Universität Braunschweig

(Received in Germany 16 May 1969; received in UK for publication 4 June 1969)

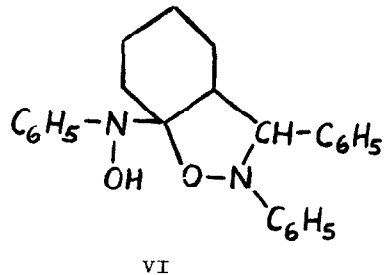
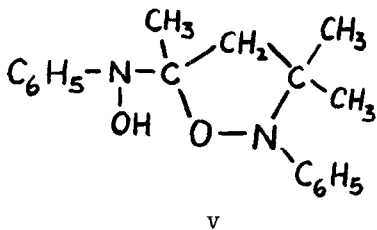
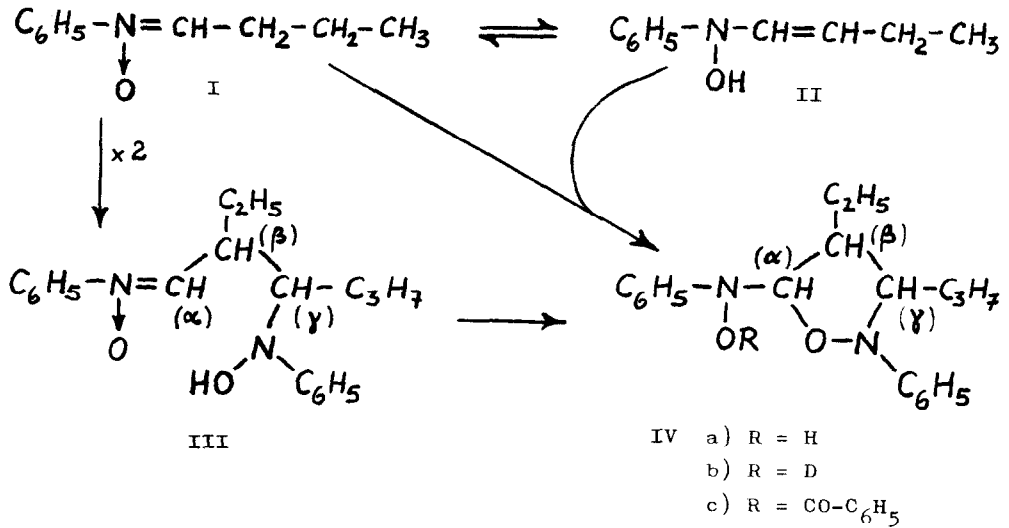
Bei der Umsetzung von N-Phenyl-hydroxylamin mit n-Butyraldehyd erhielten Utzinger und Regenass¹⁾ eine kristalline Substanz mit Schmp.71-74°, die sie als C-Propyl-N-phenyl-nitron (I) formulierten. Thesing und Mitarb.²⁾ vermuteten jedoch, daß die Verbindung ein Dimeres des Nitrons I sein müsse, dessen Struktur (III) der Formulierung, die Banfield und Kenyon³⁾ dem Kondensationsprodukt aus N-Phenyl-hydroxylamin und Aceton gegeben haben, analog sei.

Da seither das Nitron I ohne nähere Strukturbestimmung in verschiedenen Untersuchungen⁴⁾⁵⁾ eingesetzt wurde, schien eine nochmalige Analyse interessant. Die Substanz wurde nach Vorschrift¹⁾⁴⁾ in 60proz. Ausbeute mit Schmp.75-76° (Petroläther) gewonnen. Die Elementaranalyse und eine osmometrische Molekulargewichtsbestimmung entsprechen der Summenformel $C_{20}H_{26}N_2O_2$:

Ber.:	C 73,59	H 8,03	N 8,58	Mol.Gew.	326,4
Gef.:	73,66	7,92	8,55		320 (± 10)

Das IR-Spektrum zeigt eine intensive Absorption im Bereich der OH-Valenzschwingungen: $\nu = 3360 \text{ cm}^{-1}$ (KBr), ähnlich der OH-Absorption der Banfield-Verbindung und ihrer Homologen⁶⁾. Auch dieser Befund schließt die Nitron-Struktur I aus. Gegen die Formulierung III spricht jedoch das $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ ⁷⁾ der Verbindung. Zwar könnte das Spektrum zum großen Teil auch mit III korrespondieren, bietet aber mit der Lage des Signals für das (α)-Methin-Proton einen Widerspruch. Das Methin-Proton einer Nitrongruppe sollte eine chemische Verschiebung um $\tau = 2-3 \text{ ppm}$ zeigen⁸⁾. Das Signal findet sich jedoch in höherem Feld ($\tau = 4,72 \text{ ppm}$), im Bereich der chemischen Verschiebungen von Methin-Protonen acetal-

artiger Gruppierungen⁹⁾. Dies deutet auf die Struktur IV, die ein intramolekulares Additionsprodukt von III darstellt oder auch als Resultat einer 1,3-dipolaren Cycloaddition des hypothetischen Enhydroxylamins II an das tautomere Nitron I aufzufassen ist. Die bereits beschriebenen Cycloadditionen von Enaminen an Nitronen¹⁰⁾¹¹⁾ verlaufen mit gleicher Orientierung zu O,N-Acetalen mit einer Isoxazolidin-Struktur.



¹H-NMR-Tabelle (τ-Werte)⁷⁾ in ppm

	OH	(α)	(β)	(γ)	C ₂ H ₅ /C ₃ H ₇	C ₆ H ₅
IV a)	3,34 s	4,72 d(J=5Hz)	7,32 m	6,69 m	(8,0-9,3)m	(2,6-3,2)m
IV c)	---	4,61 d(J=5Hz)	7,70 m	6,54 m	(8,0-9,3)m	(1,7-3,2)m

Die Formulierung IV entspricht der cyclischen Struktur (V), die kürzlich von Foster und Mitarb.¹²⁾ für das Banfield-Kondensationsprodukt spektroskopisch und röntgenkristallographisch nachgewiesen wurde. Eine völlig analoge Struktur (VI) war schon vor Bekanntwerden von V für ein Nebenprodukt bei der Enamin-Addition an Nitronen von Tsuge und Mitarb.¹¹⁾ vorgeschlagen worden. Die freie N-Hydroxy-Gruppe von IV a) wirkt reduzierend auf TTC¹³⁾. Der Hydroxyl-Wasserstoff läßt sich leicht gegen Deuterium austauschen (IV b)¹⁴⁾. Die Acylierung von IV a) verläuft in gleicher Weise wie für VI beschrieben¹¹⁾ als O-Acylierung ohne Umlagerung zu einem Phenol-Derivat, wie es für die Acylierung von N-substituierten N-Aryl-hydroxylaminen gefunden worden ist¹⁵⁾. Man erhält bei der Benzoylierung IV c): 10 mMol IV a) in 20 ml Pyridin werden unter Eiskühlung mit 11 mMol Benzoylchlorid versetzt, 24 h bei Raumtemp. aufbewahrt, in Wasser aufgenommen und mit Methylenchlorid extrahiert. Aus der getrockneten Methylenchloridlösung isoliert man Kristalle mit Schmp. 109-110° (Benzol/Petroläther), Ausb.: 100%. TTC-Reaktion¹³⁾ negativ. FeCl₃-Reaktion¹⁶⁾ negativ.

C₂₇H₃₀N₂O₃ (430,6) Ber.: C 75,32 H 7,02 N 6,51
 Gef.: 75,51 6,92 6,56

IR: $\nu_{C=O}$ 1760 cm⁻¹ (KBr), Fehlen der OH-Valenzschwingung; ¹H-NMR: s. Tabelle

Schließlich bietet die Struktur IV a) auch eine Erklärung für die von Renner⁴⁾ festgestellte "eigenartige Identität" der UV-Spektren des "C-Propyl-N-phenylnitrons" und verschiedener N-Alkyl-N-phenyl-hydroxylamine.

Anmerkungen und Literatur

- 1) G.E.Utzinger u. F.A.Regeness, Helv.chim.Acta 37, 1892 (1954)
- 2) a) J.Thesing u. H.Mayer, Chem.Ber. 89, 2159 (1956); b) J.Thesing u. G.Michel, unveröffentlicht, zit.n.a); c) J.Thesing u.H.Mayer, Liebigs Ann.Chem. 609, 46 (1957)
- 3) F.H.Banfield u. J.Kenyon, J.chem.Soc. (London) 1926, 1612
- 4) G.Renner, Z.analyt.Chem. 193, 92 (1963)
- 5) R.Huisgen, H.Seidl u. I.Brüning, Chem.Ber. 102, 1102 (1969)
- 6) F.Tüdös, J.Heidt u. J.Erö, Acta chim.Acad.Sci.Hung. 45, 245 (1965)

- 7) ^1H -NMR-Spektren (100 MHz), aufgenommen in CDCl_3 , bezogen auf TMS-Standard
- 8) a) K.Koyano u. H.Suzuki, Tetrahedron Letters(London)1968,1859; b)E.Bellasio, F.Parravicini, A.Vigevani u. E.Testa, Gazz.chim.ital.98,1014(1968)
c) E.Bellasio, F.Parravicini, T.LaNoce u. E.Testa, Il Farmaco 23,372(1968)
d) eigene Messungen, unveröffentlicht
- 9) a) H.A.Szymanski u. R.E.Yelin, NMR Band Handbook, IFI/Plenum, New York - Washington 1968; b) R.M.Srivastava, K.Weissman u. L.B.Clapp, J.heterocycl. Chem.4,114(1967); c) G.G.King, J.Babiec u. J.V.Karabinos, J.heterocycl.Chem. 5,587(1968), dort weitere Lit.
- 10) Y.Nomura, F.Furisaki u. Y.Takeuchi, Bull.chem.Soc.Japan 40,1740(1967)
- 11) O.Tsuge, M.Tashiro u. Y.Nishihara, Tetrahedron Letters(London)1967,3769
- 12) R.Foster, J.Iball u. R.Nash, Chemical Commun.1968,1414
- 13) a) G.A.Snow, J.chem.Soc.(London)1954,2588; b) M.A.T.Rogers, ibid.1955,769
c) A.W.Nineham, Chem.Reviews 55,355(1955)
- 14) Nach dem Schütteln von IV a) mit D_2O in CDCl_3 -Lösung ist das HO-Signal ($\tau = 3,34$ ppm) verschwunden und ein H_2O -Signal zu identifizieren.
- 15) R.Huisgen u. F.Dayerlein, Liebigs Ann.Chem.630,138(1960)
- 16) Mit FeCl_3 in wäßrig-äthanolischer Lösung zum Nachweis von Hydroxamsäure- oder Phenol-Funktionen