

# Über die Reaktion von Hydroxylamin mit Acrylsäure

On the Reaction between Hydroxylamine and Acrylic Acid

G. Brachtel

Benckiser Knapsack GmbH, Dr.-Albert-Reimann-Straße 2, D-6802 Ladenburg

M. Jansen\*

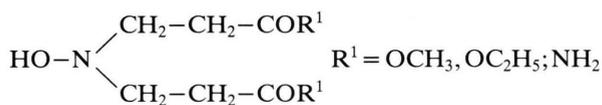
Institut für Anorganische Chemie, Callinstraße 9, D-3000 Hannover 1

Z. Naturforsch. **40b**, 574–577 (1985); eingegangen am 23. Januar 1985

3,3-Bis-[2-carboxyethyl]-3-hydroxyaminopropionic Acid Betain, Synthesis, Crystal Structure

Hydroxylamine reacts with acrylic acid *via* a triple Michael-addition forming the 3,3-bis-[2-carboxyethyl]-3-hydroxyaminopropionic acid betain ( $C_9H_{15}NO_7$ ). The crystal and molecular structures have been determined by X-Ray methods ( $P2_1/n$ ;  $a = 8.097(2)$ ,  $b = 9.343(3)$ ,  $c = 14.647(4)$  Å,  $\beta = 91.35(3)^\circ$ ,  $Z = 4$ ).

Additionsreaktionen von Hydroxylamin (**1**) an aktivierte Olefine im Sinne einer Michael-Reaktion sind beschrieben [1]. Acrylsäureester [2] und Acrylsäureamid [3] bilden 2:1-Additionsverbindungen in Form von  $\beta,\beta$ -Bis-hydroxylaminopropionsäurederivaten.



Ebenfalls bekannt sind Umsetzungen mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren: Zimtsäure [4] und Buten(2)-säure [5] bilden 1:1-Addukte der Formel



Fumarsäure und Maleinsäure reagieren mit Hydroxylamin nur unter Salzbildung [6]. Die Umsetzung von **1** mit Acrylsäure (**2**) ist bisher noch nicht untersucht.

## Präparatives, Kristalldaten und Strukturbestimmung

Bei der Untersuchung des Systems **1/2** in Ethanol beobachteten wir die Bildung eines farblosen, kristallinen Reaktionsproduktes. Nach präparativen und elementaranalytischen Befunden handelt es sich dabei um eine 3:1-Additionsverbindung mit der Summenformel  $C_9H_{15}NO_7$  (**3**).

**3** wird in hohen Ausbeuten (95%) erhalten, wenn man wäßrige Acrylsäure mit Ketoximen umsetzt, wobei gleichzeitig die dem Oxim zugrundeliegende

Carbonylverbindung freigesetzt wird. **3** ist in kaltem Wasser sowie polaren und unpolaren organischen Lösungsmitteln schwerlöslich, gut löslich jedoch in starken Säuren. In Alkalien löst es sich unter allmählicher Braunfärbung. Die Verbindung schmilzt bei 125 °C unter Zersetzung.

Zur Konstitutionsermittlung wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. **3** kristallisiert monoklin in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P2_1/n$ . Die Gitterkonstanten (s. Tab. I) wurden auf dem Einkristalldiffraktometer AED 2 (STOE-Siemens) aus 15 Reflexen mit hohem Beugungswinkel über eine Ausgleichsrechnung bestimmt. Die Intensitäten von 3499 Reflexen ( $hkl$ ,  $\bar{h}kl$ ,  $h\bar{k}l$ ,  $\bar{h}\bar{k}l$ ) wurden mit dem genannten Diffraktometer bestimmt ( $\text{MoK}\alpha$ , Graphitmonochromator,  $\omega/\theta$ -scan,  $3 < 2\theta < 47$ ). Nach Mittelung der Intensitäten symmetrieäquivalenter Reflexe und Ausführung der üblichen Datenreduktion verblieben für die Strukturrechnungen 1636 Reflexe mit  $F \geq 2\sigma(F)$ .

Bei der Lösung der Struktur mit direkten Methoden (Mulan) zeigte die auf der Basis des „besten“ Lösungsvorschlages berechnete E-Map alle C-, N- und O-Atome. Nach Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome ließen sich die H-Positionen einer Diffe-

Tab. I. Kristalldaten von **3**.

Formel	$C_9H_{15}NO_7$
Molmasse	249,23
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterkonstanten	$a = 8,097(2)$ Å $b = 9,343(3)$ Å $c = 14,647(4)$ Å $\beta = 91,35(3)^\circ$
Formeleinheiten	$Z = 4$
Dichte	$\rho_x = 1,495 \text{ g/cm}^{-3}$

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. Jansen. Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen 0340-5087/85/0500-0574/\$ 01.00/0

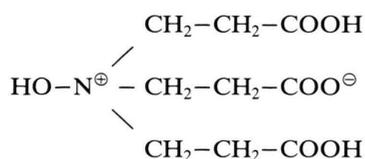
Tab. II. Orts- und Temperaturparameter für **3**. Temperaturfaktoren in der Form  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^* + \dots + 2U_{12}a^*b^*hk + \dots)]$ . Standardabweichungen in Klammern.

	x	y	z	U11	U22	U33	U12	U13	U23
N1	.9018(2)	.1354(2)	.2428(1)	.0171(11)	.0212(11)	.0257(11)	-.0013(9)	.0004(9)	.0005(9)
O1	.7833(2)	.0231(2)	.2467(1)	.0203(9)	.0252(10)	.0442(11)	-.0060(8)	-.0016(9)	.0045(9)
H1	.6718(29)	.0680(26)	.2369(17)	.0350(8)					
C1	.8848(3)	.2284(3)	.3266(2)	.0264(14)	.0276(14)	.0256(14)	.0052(12)	.0022(11)	-.0016(12)
H11	.9658(28)	.3121(25)	.3203(16)	.0301(8)					
H12	.7745(29)	.2648(25)	.3204(16)	.0303(8)					
C2	.9159(4)	.1490(3)	.4153(2)	.0540(20)	.402(19)	.0282(16)	.0106(15)	.0004(15)	.0006(14)
H21	.8294(32)	.0820(29)	.4213(19)	.0475(8)					
H22	1.0296(33)	.1132(29)	.4200(18)	.0484(8)					
C3	.8907(3)	.2445(3)	.4953(2)	.0463(17)	.0388(17)	.0265(16)	.0139(15)	.0021(14)	.0014(13)
O31	.9841(2)	.2114(2)	.5659(1)	.0520(13)	.0640(15)	.0328(12)	.0202(11)	-.0085(10)	-.0131(11)
H3	.9734(35)	.2828(33)	.6131(20)	.0580(8)					
O32	.7901(4)	.3383(3)	.4962(1)	.1382(24)	.0963(21)	.0370(13)	.0813(20)	-.0104(15)	-.0106(14)
C4	.8721(3)	.2265(3)	.1582(2)	.0223(13)	.0247(14)	.0258(14)	.0012(12)	-.0028(11)	.0010(12)
H41	.7650(29)	.2675(25)	.1660(16)	.0274(8)					
H42	.9572(28)	.3061(26)	.1615(15)	.0280(8)					
C5	.8773(4)	.1414(3)	.0705(2)	.0423(18)	.0321(17)	.0293(15)	.0028(14)	-.0030(14)	-.0038(13)
H51	.7948(29)	.0733(28)	.0688(18)	.0401(8)					
H52	.9780(31)	.0970(27)	.0650(17)	.0401(8)					
O61	.8882(3)	.3658(2)	-.0052(1)	.0879(16)	.0369(12)	.0283(11)	-.0127(11)	-.0044(11)	.0025(10)
H6	.8940(35)	.4048(32)	-.0603(20)	.0591(8)					
C6	.8581(3)	.2276(3)	-.0153(2)	.0492(18)	.0325(17)	.0291(16)	.0027(14)	-.0006(14)	-.0021(14)
O62	.8178(3)	.1749(2)	-.0871(1)	.1368(22)	.0467(14)	.0287(12)	-.0018(14)	-.0156(13)	-.0057(11)
C7	1.0662(3)	.0568(3)	.2414(2)	.0210(14)	.0262(15)	.0261(15)	.0060(11)	.0001(12)	-.0006(12)
H71	1.0773(25)	.0046(26)	.3005(16)	.0269(8)					
H72	1.0572(26)	-.0136(25)	.1913(16)	.0275(8)					
C8	1.2109(3)	.1564(3)	.2269(2)	.0207(15)	.0404(17)	.0355(17)	.0029(13)	.0030(13)	.0129(14)
H81	1.2018(30)	.2433(29)	.2662(17)	.0384(8)					
H82	1.2166(30)	.1828(27)	.1647(18)	.0387(8)					
C9	1.3741(3)	.0906(3)	.2571(2)	.0224(14)	.0303(15)	.0256(15)	.0010(12)	-.0013(12)	-.0021(13)
O91	1.3818(2)	.0111(2)	.3248(1)	.0328(10)	.0360(11)	.0338(11)	.0070(9)	-.0028(8)	.0088(10)
O92	1.4973(2)	.1266(2)	.2104(1)	.0190(9)	.0684(14)	.0411(11)	.0040(10)	.0033(9)	.0204(11)

renzfouriersynthese entnehmen. Die abschließende Verfeinerung (C, N, O anisotrop, H isotrop) konvergierte bei  $R = 0,049$  bzw.  $R_w = 0,041$  (Wichtung mit  $w = k/\sigma(F_o)^2$ ). Tab. II enthält die Orts- und Temperaturparameter [7, 8].

### Ergebnisse, Diskussion

Nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse ist **3** im Kristall als 3,3-Bis-[2-carboxyethyl]-3-hydroxyaminopropionsäurebetain zu formulieren:



Die Bindungslängen und Bindungswinkel (vgl. Tab. III und Abb. 1) bewegen sich im Rahmen der Erwartung. Das formal mögliche Tautomerengleichgewicht zwischen Hydroxylaminderivat und N-Oxid liegt im Kristall quantitativ auf der Seite der Hydroxylaminform. Bei den früher beschriebenen Derivaten der Nitrilotriessigsäure und Nitrilotris(methylen)triphosphonsäure soll dagegen die N-Oxidform überwiegen [9].

Die molekularen Einheiten werden über ein Netz von Wasserstoffbrücken zu parallel (010) ausgerichteten Schichten verknüpft. Zwischen diesen Schichtpaketen bestehen nur van der Waals-Kontakte. Die Packung erscheint zugleich hinsichtlich effektiver Raumausnutzung im Sinne Kitaigorodskis [10] optimiert (Abb. 2).

Tab. III. Wichtige interatomare Abstände [Å] und Winkel [°] in **3**, Standardabweichungen in Klammern.

N1–O1:	1,424(2)		
C1:	1,513(3)		
C4:	1,518(3)		
C7:	1,521(3)		
alle C–C:	1,498(4)–1,515(4)		
C3–O31:	1,303(3)		
–O32:	1,198(4)		
C6–O61:	1,322(3)		
–O62:	1,199(3)		
C9–O91:	1,239(3)		
–O92:	1,268(3)		
O1–N1–C1:	108,5(2)	C1–N1–C4:	108,9(2)
O1–N1–C4:	110,6(2)	C1–N1–C7:	112,6(2)
O1–N1–C7:	103,6(3)	C4–N1–C7:	112,4(2)

## Wasserstoffbrücken:

O1–H1...O92 <sup>a</sup>	1,00(3)/1,56(3)
O31–H3...O92 <sup>b</sup>	0,97(3)/1,67(3)
O61–H6...O91 <sup>c</sup>	0,89(3)/1,86(3)

## Symmetrieoperationen für O91 bzw. O92:

- <sup>a</sup>  $x-1, y, z$   
<sup>b</sup>  $x-1/2, 1/2+y, 1/2+z$   
<sup>c</sup>  $x-1/2, 1/2-y, z-1/2$

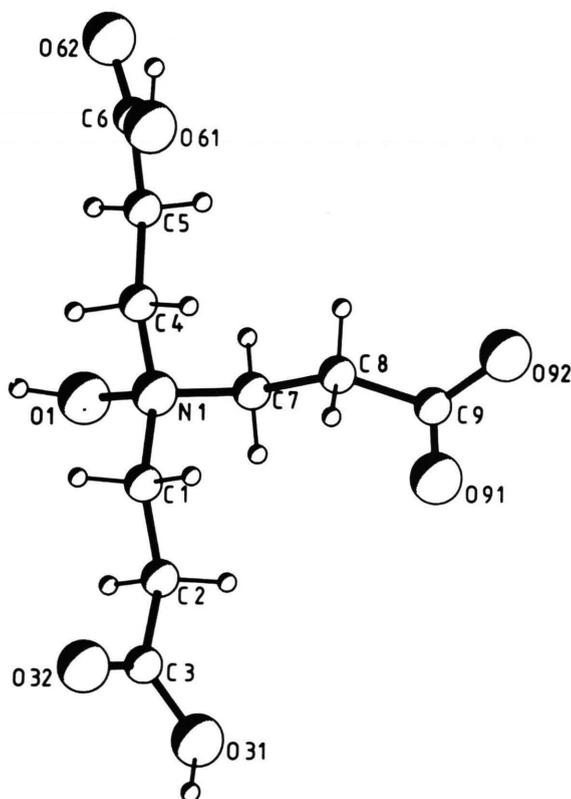
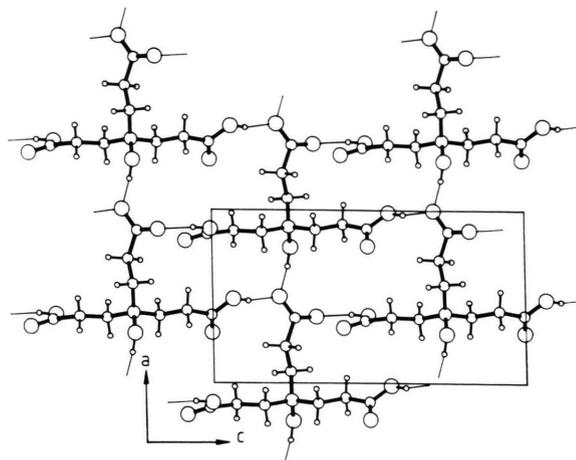
Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall.

Abb. 2. Molekülpackung und Wasserstoffbrückenbindungen.

Die Leichtigkeit, mit der Acrylsäure an Hydroxylamin im Sinne einer gleich dreifachen Michael-Addition unter Bildung des beschriebenen Betains addiert wird, überrascht. Denkbar wäre auch die Bildung eines stabilen Diadduktes, das bei Protonierung des N-Atoms für eine weitere Addition inaktiv wäre. Auch die an sich naheliegende Konkurrenzreaktion zur Michael-Addition, nämlich die Bildung eines Hydroxylammoniumsalzes, wird nicht beobachtet, obwohl bekannt ist, daß Acrylsäure mit Ammoniak primär unter Salzbildung reagiert, bevor weitere Reaktionen zum Ammoniumsalz der Nitrilotrispropionsäure erfolgen [11].

## Experimenteller Teil

3,3-Bis-[2-carboxyethyl]-3-hydroxyammoniumpropionsäurebetain (**3**)

a) 37,7 g Hydroxylaminhydrochlorid (0,5 mol) werden in 50 ml absolutem Ethanol suspendiert. Unter Kühlen werden 200 ml einer Natriumethylatlösung, hergestellt durch Auflösen von 11,5 g Natrium in 200 ml absolutem Ethanol, langsam zutropft. Vom ausgefallenen Natriumchlorid wird abgesaugt. Das Filtrat, bestehend aus einer alkoholischen Hydroxylamin-Lösung, wird bei 10 bis 15 °C zu 126 g Acrylsäure (1,75 mol) getropft. Die Lösung beginnt nach ca. 3 bis 4 h sich einzutrüben. Nach weiteren 12 h werden 86,5 g des Betains (70% Ausbeute) in Form eines farblosen, kristallinen Festkörpers abge-

nutscht. Das Betain wird aus heißem Wasser umkristallisiert.

b) In einem heizbaren Laborknetter werden bei 60 °C (Thermostatheizung) zu 435 g Butanonoxim (5 mol) 1224 g Acrylsäure (17 mol) und 100 g Wasser gegeben. Nach 3 h wird der gebildete Festkörper in Wasser aufgenommen und aus heißem Wasser umkristallisiert.

Es werden 1184 g Betain erhalten, entsprechend 95% der Theorie.

Analysenergebnisse [%]:  $C_9H_{15}NO_7$

Ber. C 43,4 H 6,4 N 5,9,

Gef. C 43,4 H 6,1 N 5,6.

Die Autoren danken Herrn Dr. Th. Auel (BK-Ladenburg) für Diskussionen.

- 
- [1] Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Stuttgart 1971, Bd. X/1, S. 115.
- [2] C. Harries und W. Haarmann, Chem. Ber. **37**, 253 (1904); F. Becke und G. Mutz, Chem. Ber. **98**, 1322 (1965).
- [3] A. A. R. Sayigh, H. Ulrich und M. Green, J. Org. Chem. **29**, 2042 (1964); US-Patentschrift 3867445 (1975), Ciba-Geigy Corp., Erf.: P. Klemchuk.
- [4] T. Posner, Chem. Ber. **39**, 3519 (1906).
- [5] T. Posner, Chem. Ber. **36**, 4314 (1903).
- [6] T. Posner, Chem. Ber. **36**, 4317 (1903).
- [7] STRUCSY Programmsystem, STOE-Siemens 1984.
- [8] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51236, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] R. R. Irani und R. P. Carter, 36th Intern. Congr. Ind. Chem. Brüssel 1966; US-Patentschrift 3470243 (1969), Monsanto Corp., Erf.: M. M. Crutchfield, R. R. Irani.
- [10] A. I. Kitaigorodski, Molekülkristalle, Akademie Verl., Berlin 1979.
- [11] H. Rauch-Puntigam und Th. Völker, Acryl- und Methacrylverbindungen, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1967, S. 86.