

als unterer Phase und einem Gemisch aus Äther und Benzin (50—70°) 2:1 unterworfen und anschließend chromatographiert. Die Lösungen der Chlorogensäuren wurden in wäßrige Lösung übergeführt und 45 Minuten in 2%iger Salzsäure hydrolysiert. Nach weitgehender Neutralisation mit Natriumkarbonatlösung wurde die abgespaltene Kaffeesäure mit Äther entzogen und papierchromatographisch festgestellt.

Wenn im Ätherextrakt durch einen hohen Flavongehalt, z. B. in Walnußblättern, die Verteilung und der Nachweis der Stoffe erschwert wurde, so kann man sich dadurch helfen, daß der wäßrige Extrakt wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt wird, das p-Cumar- und Ferulasäure sowie die Oxykumarine entzieht.

Auf Gerbstoff wurden das Filtrat A und die Äther- und Essigester-Extrakte mit 0,5%iger Gelatinelösung geprüft. Bei Digitalis- und Bitterkleblättern war das Filtrat A zur Entfernung herzwirksamer Glykoside bzw. Bitterstoffe zuvor wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt worden. In den von uns als gerbstofffrei bezeichneten Drogen entstand in keinem Falle eine Fällung oder Trübung. Auch mit 1%iger Gelatinelösung, die 10% Natriumchlorid enthielt, trat meist keine Fällung auf.

Die Prüfungen wurden mit getrockneten Blättern wiederholt, die, wie oben angegeben, auf Filtrat A sowie Äther- und Essigester-Extrakt verarbeitet wurden. Auch wurde die wäßrige Lösung eines methanolischen Blätterauszuges eingesetzt. Hier gelang es nur, aus getrockneten Digitalis- und Bitterkleblättern ein gerbstoffartiges Produkt in einer Ausbeute von wenigen Milligramm/kg Droge zu gewinnen, das wir als ein Kondensationsprodukt der Kaffeesäure ansehen²⁾.

Anschrift: Dr. Karl Herrmann, Inst. f. biolog. Forschung, Köln, Trajanstr. 17.

1761. Gerwalt Zinner

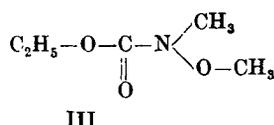
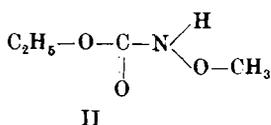
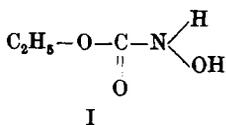
Darstellung und Reaktionen einiger substituierter N-Hydroxy-urethane

VII. Mitteilung über Hydroxylamin-Derivate¹⁾

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie
der Universität Marburg/Lahn

(Eingegangen am 2. November 1958)

Das schon 1894 von A. Hantzsch²⁾ hergestellte N-Hydroxy-urethan (Carbhydroxamsäure-äthylester I) ist als eine nicht unzersetzt destillierbare Flüssigkeit beschrieben, die sich zu II und III methylieren läßt³⁾ 4).



¹⁾ Bisher: „Zur Chemie des N-Hydroxy-piperidins“

a) VI. Mitteil. G. Zinner, Chem. Ber. 91, 1788 (1958)

b) V. Mitteil. G. Zinner, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 292/64, 1 (1959).

²⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 1254 (1894).

³⁾ L. W. Jones, Am. chem. J. 20, 1 (1898), nÄml. S. 38—51.

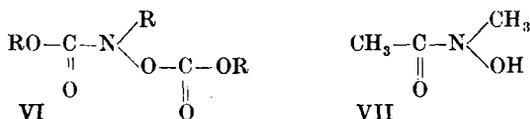
⁴⁾ R. T. Major und E. E. Fleck, J. Amer. chem. Soc. 50, 1479 (1928).

Im Zusammenhang mit Acylierungsreaktionen von Hydroxylaminderivaten^{1b)6)} interessierte die zu II⁷⁾ isomere Verbindung IV, sowie deren N-Alkyl- und Esterhomologen. Diese N-Carbalkoxy-N-alkyl-hydroxylamine V („N-Alkyl-N-hydroxy-urethane“) konnten in glatter Reaktion durch Umsetzung der N-Alkyl-hydroxylammoniumchloride in wäßrigem Alkali mit den entsprechenden Chlorameisensäure-estern gewonnen werden⁸⁾.

	R''	R'	Sdp.	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C-N} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{OH} \end{matrix}$ IV	V a: CH ₃	CH ₃	18 Torr	93°
	b: C ₂ H ₅	CH ₃	16 Torr	98°
	c: C ₆ H ₅ -CH ₂	CH ₃	0,2 Torr	160—170° (Luftbad)
$\text{R''O-C-N} \begin{matrix} \text{R}' \\ \text{OH} \end{matrix}$ V	d: C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	15 Torr	98°
	e: C ₂ H ₅	nC ₃ H ₇	13 Torr	106—108°

Die Acylierung tritt bei gleichmolarem Umsatz praktisch ausschließlich am Stickstoff ein; überschüssiger Chlorameisensäure-ester acyliert am Sauerstoff, so daß beim Molverhältnis 1 : 2 in fast quantitativer Ausbeute N,O-Bis-carbalkoxy-N-alkyl-hydroxylamine VI gebildet werden. Diese Verbindungen geben erwartungsgemäß keinen positiven Ausfall der Eisenchloridreaktion, die bei I und V zum Auftreten einer tiefdunkelvioletten Farbe führt.

Im Gegensatz zu anderen N-Alkyl-hydroxamsäuren, z. B. N-Methyl-acetylhydroxamsäure (VII)⁹⁾ lassen sich die als N-substituierte Carbhydroxamsäure-ester aufzufassenden Verbindungen V bemerkenswert leicht isolieren und unzersetzt destillieren.



Die zur Synthese benötigten N-Äthyl- und N-n-Propylhydroxylammoniumchloride wurden nach einem Verfahren gewonnen, welches der Reduktion des Nitromethans mit Zinkstaub zu Methylhydroxylamin¹⁰⁾ entspricht; gegenüber der modernen Methode der Elektroreduktion¹¹⁾ konnten keine Nachteile festgestellt werden. Auch bei Verwendung der rohen, nur durch Umlösen in Alkohol von Ammonchlorid befreiten Reduktionsprodukte wurden ausschließlich die entsprechenden N-carbalkoxylierten Hydroxylamine isoliert.

Eine stufenweise Acylierung erlaubt es, an N und O verschiedene Acylgruppen in das Hydroxylamin einzuführen. So wurde die N—OH-Gruppe außer durch

⁵⁾ G. Zinner, Chem. Ber. 91, 302 (1958).

⁶⁾ G. Zinner, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 291/63, 7 (1958); Angew. Chem. 69, 204 (1957).

⁷⁾ Siehe a. W. Traube, H. Ohlendorf und H. Zander, Ber. dtsh. chem. Ges. 53, 1477 (1920).

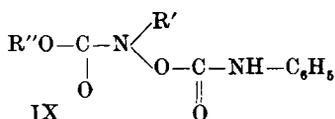
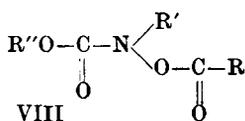
⁸⁾ Arylierte Carbhydroxamsäure-ester sind bereits bekannt: E. Bamberger und F. Tschirner Ber. dtsh. chem. Ges. 52, 1120 (1919).

⁹⁾ O. Exner, Coll. czechoslov. chem. Commun. 16, 258 (1951).

¹⁰⁾ E. Beckmann, Liebigs Ann. Chem. 365, 204 (1909) in der Ausführung von J. Meisenheimer und L. H. Chow, Liebigs Ann. Chem. 539, 78 (1939).

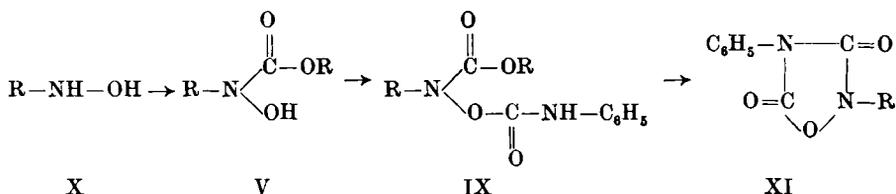
¹¹⁾ M. W. Leeds und G. B. L. Smith, J. Elektrochem. Soc. 98, 129 (1951).

Umsetzung mit Chlorameisensäure-estern auch mit Benzoylchlorid, Acetylchlorid, sowie durch Anlagerung an Keten und Phenylisocyanat acyliert (VIII, IX).



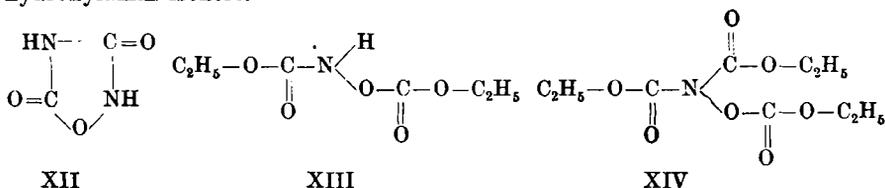
	R''	R'	R	Sdp.
VIII a:	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃ -O	14 Torr 108°
b:	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅ -O	18 Torr 116°
c:	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅ -CH ₂ -O	16 Torr 186°
d:	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	14 Torr 168—170°
e:	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	16 Torr 174—178°
f:	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	16 Torr 94°
g:	C ₂ H ₅	nC ₃ H ₇	CH ₃	14 Torr 108°
h:	C ₂ H ₅	nC ₃ H ₇	CH ₃ -O	15 Torr 120°

Im Gegensatz zu den gewöhnlichen Hydroxamsäuren sind die Carbohydroxamsäure-ester in der Lage, durch Aufspaltung der Estergruppe eine weitere Reaktionsmöglichkeit zu bieten. So konnten die durch Anlagerung von V an Phenylisocyanat gewonnenen N-Alkyl-O-anilinoformyl-carbohydroxamsäure-ester IX durch Behandeln mit 2n-NaOH unter Alkoholabspaltung zu 2-Alkyl-4-phenyl-3,5-dioxo-1,2,4-oxadiazolidinen (XI) cyclisiert werden. Ausgehend von N-Alkylhydroxylaminen (X) sind dafür also insgesamt drei Reaktionsschritte notwendig:



Die entstehenden, gut kristallisierenden Derivate sind m. W. die ersten Vertreter des Ringsystems XII. Über ihre Darstellung und Eigenschaften wird in einer folgenden Publikation noch ausführlich berichtet werden¹²⁾.

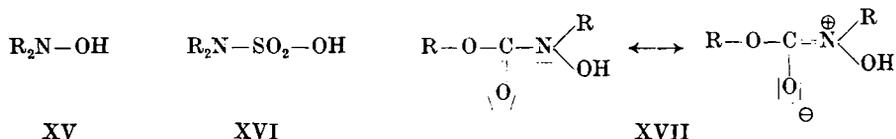
Auch aus I ließen sich durch Acylierung mit Chlorameisensäure-äthylester N,O-Bis- und N,N,O-Tris-carbäthoxy-hydroxylamin (XIII und XIV) erhalten. Bei der Einwirkung von Chlorameisensäure-benzylester auf Hydroxylamin wurde auch bei dem Molverhältnis 2 : 1 an Stelle der Bis-acyl-Verbindung Tris-carbobenzoxy-hydroxylamin isoliert.



Bei der Einwirkung von Keten auf I wurde kein einheitliches Acetylderivat erhalten, und beim Versuch der Anlagerung an Phenylisocyanat wurde dieses bis zur Hälfte in N,N'-Diphenylharnstoff überführt.

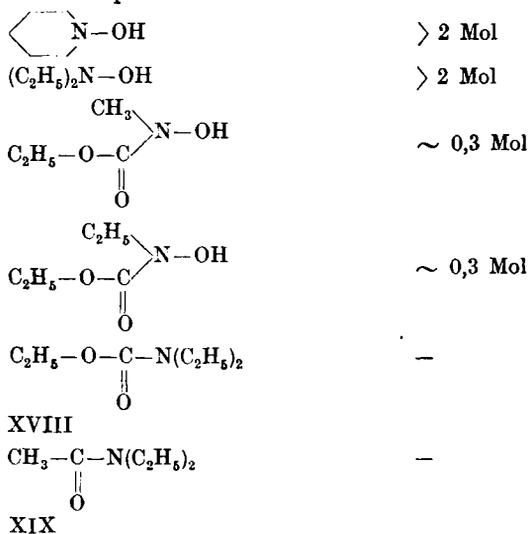
¹²⁾ Siehe a. G. Zinner, Naturwissenschaften 46, 14 (1959).

Die neu dargestellten N-Carbalkoxy-N-alkyl-hydroxylamine (V) wurden nach der Einwirkung von Schwefeldioxyd in Chloroform unverändert wiedergewonnen. Sie verhalten sich also ganz anders als die N,N-Dialkyl-hydroxylamine (XV), die bei der gleichen Behandlung Sulfamidsäuren (XVI) bilden¹³). Dies deutet darauf hin, daß die Acylierung des Stickstoffs auch durch Kohlensäure-ester ausreicht, um gemäß der Mesomeriemöglichkeit XVII das unverbundene Elektronenpaar des Stickstoffs so weit zu beanspruchen, daß es für elektrophile Anlagerungsreaktionen wie der Anlagerung von Schwefeldioxyd nicht mehr zur Verfügung steht.



Da der Übergang von Sauerstoff aus Persäuren auf Stickstoff (oder Schwefel) ebenfalls elektrophil erfolgt, unterscheiden sich die acylierten Hydroxylamine auch im Verhalten gegenüber ätherischer Phthalomonopersäure von den Dialkylhydroxylaminen (XV). Bei diesen beträgt der Persäureverbrauch > 2 Mol/Mol, bei jenen nur etwa 0,3 Mol/Mol. Für diese Erscheinung, daß also eine Acylgruppe die elektrophile Anlagerung an den Stickstoff erschwert bzw. sogar verhindert, spricht ebenfalls das Unvermögen der dialkylierten Säureamide XVIII und XIX, mit Persäuren zu N-Acyl-N,N-dialkyl-aminoxiden der Typen XX und XXI zu reagieren¹⁴).

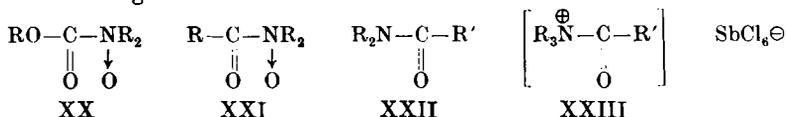
Verbrauch an Phthalomonopersäure in ätherischer Lösung
pro Mol Substanz in 24 Stdn.



¹³) R. Wolfenstein, Ber. dtsh. chem. Ges. 26, 2991 (1893); L. Mamlock und R. Wolfenstein, Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 159 (1900); G. Zinner, l. c.⁶).

¹⁴) G. Zinner, noch unveröffentlicht.

In bester Übereinstimmung damit steht die Arbeit von Klages¹⁵⁾, daß auch eine Alkylierung solcher Verbindungen XXII nicht möglich ist und die entsprechenden Alkylderivate XXIII („Carbonamidiumsälze“, „Acylammoniumsälze“) nur durch Umsetzung von tert. Aminen mit Säurechloriden in Gegenwart von Antimonpentachlorid hergestellt werden konnten.



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, danke ich für eine Sachbeihilfe.

Beschreibung der Versuche

N-Alkyl-N-hydroxy-urethane

N-Carbäthoxy-N-methyl-hydroxylamin (Vb)

Unter Eiskühlung und ständigem Rühren gibt man in 66 ccm 3n-NaOH zunächst 8,5 g N-Methylhydroxylammoniumchlorid¹⁰⁾ und läßt anschließend 11,0 g Chlorameisensäureäthylester langsam zutropfen. Nach Sättigen mit NaCl wird mehrmals ausgeäthert und die Ätherschicht über Na₂SO₄ getrocknet. Dann treibt man den Äther ab und destilliert das verbleibende orange gefärbte Rohprodukt. Mit Sdp.₁₆ 98° geht ein farbloses Öl über, welches in Wasser mit FeCl₃-Lösung eine intensive Blaufärbung zeigt. Ausb. 7,3 g (60% d. Th.):

C ₄ H ₉ NO ₃ (119,1)	Ber.: C 40,33	H 7,62	N 11,76
	Gef.: „ 40,41	„ 7,72	„ 11,77

N-Carbomethoxy-N-methyl-hydroxylamin (Va)

Nach der gleichen Vorschrift aus 8,5 g N-Methylhydroxylammonium-chlorid, 66 ccm 3n-NaOH und 10,0 g Chlorameisensäure-methylester. Sehr leicht wasserlösliches, farbloses Öl, Sdp.₁₈ 93°, Blaufärbung mit FeCl₃. Ausb. 4,0 g (38% d. Th.).

C ₃ H ₇ NO ₃ (105,1)	Ber.: C 34,28	H 6,72	N 13,33
	Gef.: „ 34,56	„ 6,90	„ 13,23

N-Carbobenzoxy-N-methyl-hydroxylamin (Vc)

Nach der gleichen Vorschrift aus 8,5 g N-Methylhydroxylammonium-chlorid, 66 ccm 3n-NaOH und 17,0 g Chlorameisensäure-benzylester. Farbloses Öl, Sdp._{0,2} 160—170° (Luftbad), Blaufärbung mit FeCl₃. Ausb. 8,8 g (50% d. Th.).

C ₉ H ₁₁ NO ₃ (181,2)	Ber.: N 7,73	Gef.: N 7,39
--	--------------	--------------

N-Carbäthoxy-N-äthyl-hydroxylamin (Vd)

In eine Lösung von 25,0 g NH₄Cl in 400 ccm Wasser gibt man 50,0 g Nitroäthan und trägt anschließend unter guter Kühlung und heftigem Rühren 110,0 g Zinkstaub in kleinen Anteilen ein, so daß die Temperatur im Reaktionsgefäß zwischen 0 und +10° bleibt. Nach scharfem Abnutschen wird das Filtrat mit HCl neutralisiert und der durch Einengen i. V. erhaltene Kristallbrei durch Umlösen in Äthanol von NH₄Cl befreit.

20 g des so erhaltenen rohen N-Äthyl-hydroxylammonium-chlorids werden nach obiger Vorschrift mit 20,0 g Chlorameisensäure-äthylester und 66 ccm 5n-NaOH umgesetzt. Farbloses Öl, Sdp.₁₅ 98°, Blaufärbung mit FeCl₃. Ausb. 9,0 g.

C ₈ H ₁₁ NO ₃ (133,2)	Ber.: C 45,10	H 8,33	N 10,52
	Gef.: „ 45,46	„ 8,57	„ 10,49

¹⁵⁾ F. Klages und E. Zange, Liebigs Ann. Chem. 607, 35 (1957).

N-Carbäthoxy-N-n-propyl-hydroxylamin (Ve)

Nach der gleichen Vorschrift erhält man aus 50,0 g 1-Nitropropan, 21,0 g NH_4Cl und 95,0 g Zinkstaub eine Kristallmasse von rohem N-n-Propyl-hydroxylammonium-chlorid. Hier- von werden 14 g Rohprodukt, 66 ccm 3n-NaOH und 11,0 g Chlorameisensäure-äthylester umgesetzt. Farbloses Öl, Sdp.₁₃ 106—108°, Blaufärbung mit FeCl_3 . Ausb. 12,5 g.

$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_3$ (147,2)	Ber.: C 48,96	H 8,90	N 9,52
	Gef.: „ 49,07	„ 9,06	„ 9,54

N, O-Bis-acyl-N-alkyl-hydroxylamine

N, O-Bis-carbäthoxy-N-methyl-hydroxylamin (VIIIf)

Unter Eiskühlung und ständigem Rühren trägt man in 100 ccm 3n-NaOH 8,5 g N-Methylhydroxylammonium-chlorid¹⁶⁾ ein und läßt anschließend 22,0 g Chlorameisensäure-äthylester langsam zutropfen. Nach Sättigung mit NaCl wird mehrmals ausgeäthert und die Ätherschicht über Na_2SO_4 getrocknet. Dann treibt man den Äther ab und destilliert das verbleibende Rohprodukt. Mit Sdp.₁₃ 116° geht ein farbloses Öl über, welches in Wasser mit FeCl_3 keine Färbung gibt. Ausb. 18,0 g (94% d. Th.).

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_5$ (191,2)	Ber.: C 43,97	H 6,85	N 7,33
	Gef.: „ 44,19	„ 7,04	„ 7,44

N-Carbäthoxy-O-carbomethoxy-N-methyl-hydroxylamin (VIIIa)

12,0 g N-Carbäthoxy-N-methyl-hydroxylamin (V b) werden unter Eiskühlung und ständigem Rühren in 50 ccm 2n-NaOH eingetragen und anschließend tropfenweise mit 10,0 g Chlorameisensäure-methylester versetzt. Nach der wie oben beschriebenen Auf- arbeitung erhält man ein farbloses Öl vom Sdp.₁₄ 108°, das mit FeCl_3 keine Färbung gibt. Ausb. 16,2 g (92% d. Th.).

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_5$ (177,2)	Ber.: C 40,68	H 6,26	N 7,91
	Gef.: „ 40,93	„ 6,43	„ 7,91

N-Carbäthoxy-O-carbomethoxy-N-n-propyl-hydroxylamin (VIII h)

Nach der gleichen Vorschrift aus 7,5 g N-Carbäthoxy-N-n-propyl-hydroxylamin (V e), 25 ccm 2n-NaOH und 5,0 g Chlorameisensäure-methylester. Farbloses Öl, Sdp.₁₅ 120°, keine Färbung mit FeCl_3 . Ausb. 7,8 g (76% d. Th.).

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_4$ (205,2)	Ber.: C 46,82	H 7,37	N 6,83
	Gef.: „ 47,00	„ 7,61	„ 7,07

N-Carbäthoxy-O-carbobenzoxy-N-methyl-hydroxylamin (VIII c)

Nach der gleichen Vorschrift aus 12,0 g N-Carbäthoxy-N-methyl-hydroxylamin (V b), 50 ccm 2n-NaOH und 17,0 g Chlorameisensäure-benzylester. Nach einem größeren Vor- lauf ab 90° wurde mit Sdp.₁₆ 186° ein farbloses Öl erhalten, das mit FeCl_3 keine Färbung zeigte. Ausb. 16,0 g (63% d. Th.).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_5$ (253,3)	Ber.: C 56,91	H 5,97	N 5,53
	Gef.: „ 57,20	„ 6,17	„ 5,40

N-Carbäthoxy-O-acetyl-N-methyl-hydroxylamin (VIII f)

12,0 g N-Carbäthoxy-N-methyl-hydroxylamin (V b) werden in 50 ccm Chloroform ge- löst und bei 0° bis zur Sättigung mit Keten behandelt. Die schwach gelb gefärbte Lösung wird anschließend i. V. vom Chloroform befreit und der dunkelgefärbte Rückstand destil- liert. Sdp.₁₆ 94°, farbloses Öl, das mit FeCl_3 keine Färbung gibt. Ausb. 13,5 g (85% d. Th.).

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4$ (161,2)	Ber.: C 44,72	H 6,88	N 8,69
	Gef.: „ 44,91	„ 7,03	„ 8,63

¹⁶⁾ Die gleiche Substanz war auf anderem Wege bereits hergestellt worden: *L. W. Jones* und *R. E. Oesper*, *J. Amer. chem. Soc.* 36, 725 (1914).

N-Carbäthoxy-O-acetyl-N-n-propyl-hydroxylamin (VIII g)

In einem 250-cem-Rundkolben werden 50 cem Chloroform mit 7,5 g N-Carbäthoxy-N-n-propyl-hydroxylamin (V e) und 4,0 g K_2CO_3 versetzt. Nach Anbringen eines Rückflußkühlers läßt man dann unter gleichzeitigem gelindem Erwärmen eine Lösung von 4,0 g Acetylchlorid in 20 cem Chloroform zutropfen und erhitzt anschließend 2 Std. zum Sieden. Das nach dem Erkalten erhaltene Filtrat wird i. V. vom Chloroform befreit und der Rückstand destilliert. Farbloses Öl, Sdp.₁₄ 108°, keine Färbung mit $FeCl_3$. Ausb. 7,3 g (77% d. Th.).

$C_9H_{15}NO_4$ (189,2)	Ber.: C 50,78	H 7,99	N 7,40
	Gef.: „ 51,14	„ 8,17	„ 7,42

N-Carbäthoxy-O-benzoyl-N-methyl-hydroxylamin (VIII d)

Nach der gleichen Vorschrift werden 12,0 g N-Carbäthoxy-N-methyl-hydroxylamin (V b) in 50 cem Äther, 7,0 g K_2CO_3 und 14,0 g Benzoylchlorid in 30 cem Äther umgesetzt. Nach 4stündigem Erhitzen unter Rückfluß wird wie oben beschrieben aufgearbeitet. Man erhält mit Sdp.₁₄ 168—170° ein farbloses Öl, das mit $FeCl_3$ keine Färbung gibt. Ausb. 12,3 g (55% d. Th.).

$C_{11}H_{13}NO_4$ (223,2)	Ber.: C 59,18	H 5,87	N 6,28
	Gef.: „ 59,41	„ 5,98	„ 6,26

N-Carbäthoxy-O-benzoyl-N-äthyl-hydroxylamin (VIII e)¹⁹

Nach der gleichen Vorschrift aus 4,0 g N-Carbäthoxy-N-äthyl-hydroxylamin (V d) in 30 cem Äther, 2,2 g K_2CO_3 und 4,2 g Benzoylchlorid in 20 cem Äther. Farbloses Öl, Sdp.₁₆ 174—176°, keine Färbung mit $FeCl_3$. Ausb. 6,0 g (85% d. Th.).

$C_{12}H_{15}NO_4$ (237,25)	Ber.: C 60,75	H 6,37	N 5,90
	Gef.: „ 61,14	„ 6,54	„ 6,11

N,O-Bis-carbäthoxy-hydroxylamin (XIII)

1. Unter Eiskühlung werden 10,5 g N-Hydroxyurethan³) in 33 cem 3n-NaOH gelöst und anschließend unter Rühren und beibehaltener Kühlung mit 11,0 g Chlorameisensäure-äthylester versetzt. Die nach der Umsetzung sich abscheidende schwere Schicht nimmt man in Äther auf, sättigt anschließend die wäßrige Schicht mit NaCl und zieht sie mehrmals mit Äther aus. Nach dem Trocknen der vereinigten Ätherlösungen über Na_2SO_4 und Vertreiben des Äthers i. V. erhält man eine gelbliche Flüssigkeit, die nach zweifacher Destillation ein farbloses Öl vom Sdp.₂₀ 144° ergibt. Keine Färbung mit $FeCl_3$. Ausb. 12,5 g (71% d. Th.).

2. In eine Mischung von 50 cem 6n-NaOH und 25 cem Wasser trägt man unter Eiskühlung und ständigem Rühren 7,0 g Hydroxylammonium-chlorid ein und läßt anschließend langsam 22,0 g Chlorameisensäure-äthylester zutropfen. Das Reaktionsprodukt wird wie oben beschrieben aufgearbeitet. Ausb. 11,0 g (62% d. Th.).

$C_6H_{11}NO_5$ (177,2)	Ber.: C 40,68	H 6,26	N 7,91
	Gef.: „ 40,57	„ 6,35	„ 7,83

N,N,O-Tris-carbäthoxy-hydroxylamin (XIV)

9,0 g N,O-Bis-carbäthoxy-hydroxylamin (XIII) werden unter Eiskühlung und Rühren in eine Mischung von 16,5 cem 3n-NaOH und 20 cem Wasser eingetragen; anschließend läßt man 5,5 g Chlorameisensäure-äthylester langsam zutropfen. Die mit NaCl gesättigte Reaktionsmischung wird mehrmals ausgeäthert, die Ätherschicht über Na_2SO_4 getrocknet und der Äther i. V. entfernt. Man erhält ein farbloses Öl vom Sdp.₂₀ 168°, welches mit $FeCl_3$ keine Färbung gibt. Ausb. 8,6 g (69% d. Th.).

$C_9H_{15}NO_7$ (249,2)	Ber.: C 43,37	H 6,07	N 5,62
	Gef.: „ 43,68	„ 6,18	„ 5,71

N,N,O-Tris-carbobenzoxy-hydroxylamin (XIV: statt C_2H_5 : $C_6H_5-CH_2$)

Eine Lösung von 1,4 g Hydroxylammonium-chlorid in 20 cem 4n-NaOH wird unter heftigem Rühren tropfenweise mit 10,5 g Chlorameisensäure-benzylester versetzt. Man

rührt noch 1 Std. weiter, nutsch dann den klumpigen Niederschlag scharf ab und kristallisiert ihn aus Chloroform/Petroläther um. Ausb. 7,5 g (86% d. Th.). Schmp. 86—88°

$C_{24}H_{21}NO_7$ (435,4)	Ber.: C 66,20	H 4,86	N 3,20
	Gef.: „ 66,57	„ 5,07	„ 3,09

Die gleiche Verbindung wird in weniger reiner Form auch bei der Umsetzung von 1,4 g Hydroxylammonium-chlorid in 20 ccm 3n-NaOH mit 7,0 g Chlorameisensäurebenzylester an Stelle des N,O-Bis-carbobenzoxy-hydroxylamins ($C_{16}H_{15}NO_6$) erhalten. Ausb. 4,1 g (71% bezogen auf Chlorameisensäurebenzylester). Schmp. nach 5maligem Umkristallisieren aus Chloroform/Petroläther 83—88°.

Ber. f. $C_{16}H_{15}NO_5$ (301,3)	C 63,78	H 5,02	N 4,65
Ber. f. $C_{24}H_{21}NO_7$ (435,4)	„ 66,20	„ 4,86	„ 3,20
	Gef.: „ 66,86	„ 5,07	„ 3,67

Behandlung von N-Hydroxyurethan (I) mit Keten

10,5 g N-Hydroxyurethan (I) wurden in 50 ccm Chloroform gelöst und bei 0° bis zum Auftreten einer Gelbfärbung mit Keten behandelt. Nach Entfernen des Chloroforms i. V. wurde ein Öl erhalten, aus dem mit Sdp.₁₅ 118° eine farblose Flüssigkeit destillierte. Ausb. 9,2 g.

Die Analysendaten entsprachen einem Gemisch von N-Carbäthoxy-O-acetyl-hydroxylamin (A) und N-Carbäthoxy-N,O-bis-acetyl-hydroxylamin (B):

Ber. f. A = $C_5H_9NO_4$	(147,1)	C 40,81	H 6,17	N 9,52
Ber. f. B = $C_7H_{11}NO_5$	(189,2)	„ 44,44	„ 5,86	„ 7,41
	Gef.: „ 43,09	„ 6,06	„ 8,52	

Behandlung von N-Carbäthoxy-N-alkyl-hydroxylaminen mit Schwefeldioxyd

Durch die Lösungen von jeweils $\frac{1}{20}$ Mol N-Carbäthoxy-N-methyl-hydroxylamin (V b), N-Carbäthoxy-N-äthyl-hydroxylamin (V d) und N-Carbäthoxy-N-n-propyl-hydroxylamin (V e) in 50 ccm Chloroform wurde 30 Min. lang ein mäßiger Strom getrockneten Schwefeldioxyds geleitet. Es trat keine Erwärmung ein, und nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. V. wurden die Ausgangsstoffe unverändert wiedergewonnen.

Einwirkung von Phthalomonopersäure

Die folgenden Verbindungen wurden in ätherischer Lösung mit einer etwa 3- bis 5fach molaren Menge ätherischer Phthalomonopersäure¹⁷⁾ versetzt:

- N-Hydroxypiperidin (XV: $R_2 = -[CH_2]_5-$)¹⁸⁾
- N,N-Diäthylhydroxylamin (XV: $R = C_2H_5$)¹⁹⁾
- N-Carbäthoxy-N-methyl-hydroxylamin (V b)
- N-Carbäthoxy-N-äthyl-hydroxylamin (V d)
- N,N-Diäthylcarbamidsäure-äthylester (XVIII)²⁰⁾
- N,N-Diäthylacetamid (XIX)²¹⁾

Nach 24stündigem Stehen wurde die unverbrauchte Persäure jodometrisch bestimmt¹⁷⁾. Der pro Mol Substanz berechnete Verbrauch an Persäure ist in der Tabelle des theoretischen Teils aufgeführt.

¹⁷⁾ H. Böhme, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 379 (1937).

¹⁸⁾ R. Wolfenstein, Ber. dtsh. chem. Ges. 25, 2777 (1892), in der Ausführung (Kaliumcarbonat-Methode) nach Cl. Schöpf u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. 559, 1 (1938), näml. S. 40/41.

¹⁹⁾ W. R. Dunstan und E. Goulding, J. chem. Soc. (London) 75, 1004 (1899), in der gleichen Ausführung wie vorstehend.

²⁰⁾ J. v. Braun, Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 2286 (1903).

²¹⁾ A. Pictet, Ber. dtsh. chem. Ges. 23, 3011 (1890).