

Darstellung von O-Alkyl-hydroxylaminen*)

Von Prof. Dr. W. THEILACKER
und cand. chem. K. EBKE

Institut für organische Chemie der T. H. Hannover

Zur Herstellung von Oxim-O-äthern kann man die Oxime selbst alklyieren. Dabei erhält man aber ein Gemisch von O- und N-Äther, das getrennt werden muß. Bequemer ist es, von den O-Alkyl-hydroxylaminen auszugehen und diese mit den entspr. Carbonyl-Verbindungen umzusetzen, doch gibt es keine einfache und allgemein gültige Methode für die Synthese solcher substituierten Hydroxylamine.

Wenn es gelänge, Alkoholate mit Monochloramin nach:



umzusetzen, wäre dies der einfachste Weg. Bereits P. Truitt¹⁾ hat ihn auch bei einer Reihe von Alkoholaten eingeschlagen, jedoch nur im Falle des Benzylalkohols und β-Phenoxyäthylalkohols geringe Mengen (1–5 %) O-Alkylhydroxylamin erhalten. Dennoch lassen sich diese Verbindungen durch Umsetzung einer ätherischen Monochloramin-Lösung mit einer Lösung von Alkoholat in dem betreffenden wasserfreien Alkohol in brauchbarer Ausbeute darstellen, wenn man nicht wie Truitt unter 0 °C, sondern bei Zimmertemperatur bzw. sogar erhöhter Temperatur arbeitet und Alkoholat stets im Überschuß vorhanden ist. Man verwendet am besten die Natriumalkoholate; Kaliumalkoholate ergeben geringere Ausbeuten.

a) Darstellung bei Zimmertemperatur. Zu einer über Calciumchlorid getrockneten Lösung von 10 g Monochloramin in etwa 500 cm³ Äther (dargestellt nach W. Marckwald und M. Wille²⁾) gibt man die Alkoholat-Lösung aus 6 g Natrium und 250–300 cm³ des entspr. trockenen Alkohols und läßt 24 h stehen.

b) Darstellung bei 80 °C. Man löst 6 g Natrium in 250–300 cm³ des entspr. trockenen Alkohols und verdünnt gegebenenfalls mit 200 cm³ trockenem Dioxan. Die Lösung gibt man in einen 1 l-Dreihalsrundkolben, der mit Rührer, Tropftrichter und einer etwa 75 cm langen Füllkörperkolonne versehen ist, erhitzt auf 80 °C und läßt innerhalb 90 min unter lebhaftem Rühren eine Lösung von 10 g Monochloramin in etwa 600 cm³ Äther so eintropfen, daß die ätherische Lösung nicht mit der heißen Kolbenwandung in Berührung kommt. Das Monochloramin setzt sich sofort um, während der Äther über die Kolonne abdestilliert. Nach Zugabe der Monochloramin-Lösung röhrt man noch weitere 15 min und läßt dann erkalten.

c) Aufarbeitung von a) und b). Man filtriert, destilliert das Filtrat vollkommen ab und leitet in das Destillat trockenen Chlorwasserstoff ein, wobei anfangs etwas Ammoniumchlorid ausfällt, das zunächst abfiltriert und verworfen wird. Beim Sättigen der Lösung mit Chlorwasserstoff scheiden sich Methyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, tert. Butyl-, n-Octyl- und Benzyl-hydroxylamin-hydrochlorid zu einem erheblichen Teil in Form feiner Kristalle aus, die man abfiltriert, während Äthyl-, Isopropyl-, sek. Butyl-, sek. Octyl- und Cyclohexyl-hydroxylamin-hydrochlorid in Lösung bleiben. Aus den Mutterlaugen bzw. den Lösungen wird nun das Lösungsmittel bis auf etwa 50 cm³ abdestilliert, und der verbleibende Rest auf dem Wasserbad soweit eingengeengt, bis ein Tropfen davon beim Reiben auf einem kalten Uhrglas erstarrt. Man läßt nun die sirupöse Flüssigkeit im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd erkalten und reinigt durch Sublimation oder Kristallisation.

Nach diesem Verfahren konnten die in der Tabelle 1 aufgeführten O-Alkylhydroxylamine erhalten werden, die kristalline, hygroskopische Hydrochloride und Sulfate bilden. Pikrate oder Styphnate ließen sich nicht darstellen, dagegen bilden sich die Flavianate leicht, wenn man zu einer gesättigten wäßrigen Flaviansäure-Lösung festes Hydrochlorid gibt, bis zur klaren Lösung erhitzt und erkalten läßt. Die Flavianate kristallieren dann in kleinen, gelben Nadelbüscheln aus. Da sie aber nur unscharfe Zersetzungspunkte zeigen, wurden zur Analyse die Hydrochloride verwendet, die bei den niederen O-Alkylhydroxylaminen gut sublimieren, bei den höheren sich mehr oder weniger gut umkristallisieren lassen. Auf diese Weise ist eine Trennung von dem durch Zersetzung des Monochloramins entstandenen Ammoniumchlorid möglich. Die Hydrochloride der sek. Verbindungen sind sehr, die der übrigen recht hygroskopisch. Alle zeigen perlmuttartigen Glanz und fühlen sich fettig an.

Die freien Basen werden gewonnen durch trockene Destillation eines Gemisches von gepulvertem Natriumhydroxyd mit dem Hydrochlorid bei gew. Druck (bei O-Benzylhydroxylamin im Vakuum). Sie gehen dabei unzersetzt als farblose Flüssigkeiten über, deren Löslichkeit in Wasser etwa der Löslichkeit der entsprechenden Alkohole in Wasser entspricht. *Fehlingsche Lösung* wird von O-Alkylhydroxylaminen selbst in der Hitze nicht reduziert, im Gegensatz zu Angaben von W. Lossen und J. Zanni³⁾.

*) Kurze Originalmitteilung, die anderwärts nicht mehr veröffentlicht wird.

¹⁾ J. Amer. chem. Soc. 70, 2829 [1948].

²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 1319 [1923].

³⁾ Liebigs Ann. Chem. 182, 220 [1876].

Alkyl	Darst. bei °C	Fp Hydro- chlorid °C	% Ausb., ber. auf NH ₂ Cl	Reinig.	N-Analyse	Kp der Base °C
Methyl	20	149–150 ³⁾	32	sublimiert	—	50 ³⁾
Athyl	20	125–126 ³⁾	29	sublimiert	—	69 ³⁾
n-Propyl	20	155–157	38	sublimiert	ber. 12,55 gef. 12,55	90–91
Isopropyl	20	94–95	38	sublimiert	ber. 12,55 gef. 12,64	79–80
n-Butyl	20	159–160	46	sublimiert	ber. 11,15 gef. 11,33	115 ^{4)*}
Isobutyl	20	129–130	37	sublimiert	ber. 11,15 gef. 11,42	95–97
sek. Butyl	80	68–70	34	Tetrahydrofurani- Äther (1:12)	ber. 11,15 gef. 11,17	103–104
tert. Butyl	80	149–150	44	abs. Äther	ber. 11,15 gef. 11,23	92–93
n-Octyl	80	150	26	Tetrahydrofurani- Äther (1:1)	ber. 7,71 gef. 8,12	200–203
sek. Octyl	80	71–72	26	über freie Base	ber. 7,71 gef. 8,01	189–192
Benzyl	80	225–230 ¹⁾	51	abs. Methanol	ber. 8,78 gef. 8,85	212–215 ^{**})
Cyclohexyl	80	175	25	Toluol	ber. 9,24 gef. 9,68	171–172 ^{***})

*) Ber. C 53,90, H 12,44, N 15,72; Gef. C 53,80, H 12,65, N 15,94

**) Ber. C 68,27, H 7,37; Gef. C 68,11, H 7,49.

***) Ber. C 62,57, H 11,38; Gef. C 62,44, H 11,72.

Tabelle 1. O-Alkylhydroxylamine

Dem Verband der Chemischen Industrie, „Fonds der Chemie“, sind wir für finanzielle Unterstützung zu Dank verbunden.

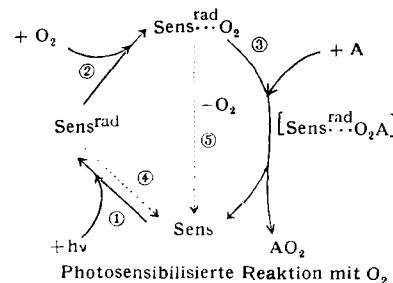
Eingegangen am 27. März 1956 [Z 317]

Zur Bestimmung der Teilreaktionen und der Dauer des Sensibilisator-Cyclus¹⁾ photosensibilisierter Reaktionen mit O₂

Von Prof. Dr. G. O. SCHENCK, Dr. H. MERTENS¹⁾,
Dr. WERNER MÜLLER²⁾, Dipl.-Chem. ERHARD
KOCHE³⁾ und cand. chem. G. P. SCHIEMENZ⁴⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Göttingen

Die Mehrzahl der photosensibilisierten Reaktionen mit O₂⁵⁾ verläuft nach dem 1948 vom Erstgenannten begründeten Schema 1. Der Photosensibilisator (Sens) geht nach Absorption eines wirk samen Lichtquants in ein O₂-affines phototrop-isomeres Di-



Schema 1

¹⁾ Dissertation Göttingen 1953.

²⁾ Dissertation Göttingen 1956.

³⁾ Diplomarbeit Göttingen 1955.

⁴⁾ Diplomarbeit Göttingen 1956.

⁵⁾ G. O. Schenck, Naturwissenschaften 35, 28 [1948]; G. O. Schenck, diese Ztschr. 64, 12 [1952].