

Gerwalt Zinner und Reinhard Moll

Hydroxylamin-Derivate, XXIX¹⁾

Zur Kenntnis der 1-Alkoxy-2.4-dioxo-azetidine

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Münster (Westf.)*)

(Eingegangen am 22. Oktober 1965)

Disubstituierte Malonylchloride geben mit Alkoxyaminen 1-Alkoxy-2.4-dioxo-azetidine (*N*-Alkoxy-malonimide); im Gegensatz zur entsprechenden Umsetzung in der Hydrazinreihe ist Dimethyl- dem Diäthylmalonylchlorid nicht unterlegen. Aus (mono-) Äthylmalonylchlorid und Methoxyamin wurde nur Äthylmalonsäure-bis-methoxyamid erhalten. Reduktion der *N*-Alkoxy-malonimide mit Lithiumalanat führt unter Ringspaltung und Erhalt einer Säureamidgruppe zu β -Hydroxy-hydroxamsäure-Derivaten; im Gegensatz dazu wurden bei der Reduktion von *N*-Methoxy- und *N*-Hydroxy-succinimid die entsprechenden Derivate des Pyrrolidins gefaßt.

Vor einigen Jahren wurde im Laboratorium der Sandoz AG²⁾ durch Umsetzung von disubstituierten Malonylchloriden mit schwach basischen Aminen eine allgemeine Synthese *N*-substituierter 2.4-Dioxo-azetidine („Malonimide“)³⁾ gefunden. Mit Hydrazin-Derivaten gelang die Herstellung von *N*-Amino-malonimiden⁴⁾ neben den betreffenden Malonsäure-dihydraziden; schwach basische Hydrazin-Derivate ergaben dabei bessere Ausbeuten an cyclischem Produkt.

*) Neue Anschrift: Institut für Pharmazeutische Chemie der Technischen Hochschule Braunschweig.

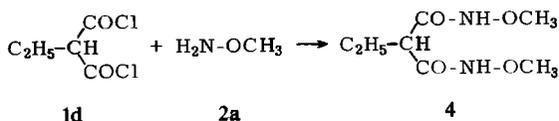
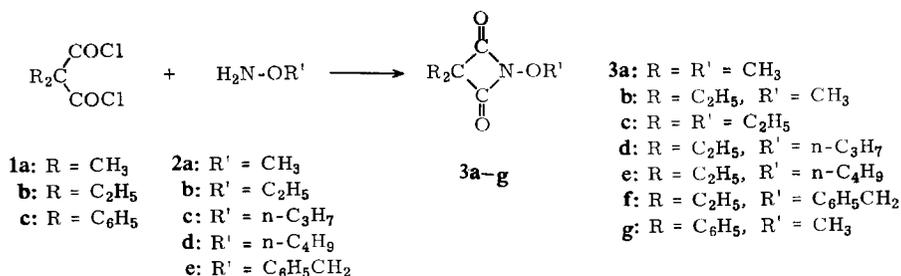
1) XXVIII. Mitteil.: G. Zinner und R. Moll, Arch. Pharmaz., im Druck; XXVII. Mitteil.: G. Zinner, W. Kliegel und W. Ritter, Chem. Ber. **99**, 1285 (1966); XXVI. Mitteil.: G. Zinner und W. Kliegel, ebenda **99**, 895 (1966); XXV. Mitteil.: G. Zinner und R.-O. Weber, Pharmazie, im Druck; XXIV. und XXIII. Mitteil.: G. Zinner und Mitarbb., Arch. Pharmaz., im Druck; XXII. Mitteil.: G. Zinner, R.-O. Weber und W. Ritter, ebenda **298**, 869 (1965); XXI. Mitteil.: G. Zinner und R.-O. Weber, ebenda **298**, 805 (1965); XX. Mitteil.: G. Zinner, W. Ritter und W. Kliegel, Pharmazie **20**, 291 (1965); XIX. Mitteil.: G. Zinner und R.-O. Weber, Arch. Pharmaz. **298**, 580 (1965).

2) A. Ebnöther, E. Jucker, E. Rissi, J. Rutschmann, E. Schreier, R. Steiner, R. Süess und A. Vogel, Helv. chim. Acta **42**, 918 (1959).

3) Bereits J. K. Landquist und G. Stacey, J. chem. Soc. [London] **1953**, 2822 bzw. 2826, hatten zwei Derivate des Diäthylmalonimids beschrieben. Ein anderer Weg zur Herstellung *N*-substituierter Malonimide besteht in der Umsetzung von Diphenylketen mit Isocyanäureestern: H. Staudinger, O. Göhring und M. Schöller, Ber. dtsh. chem. Ges. **47**, 40 (1914); s. auch l. c.²⁾. Am Stickstoffatom unsubstituierte Malonimide wurden erstmals durch Behandeln disubstituierter Malonsäure-monoamide mit Thionylchlorid erhalten: E. Testa, L. Fontanella, G. F. Cristiani und L. Mariani, Helv. chim. Acta **42**, 2370 (1959).

4) In l. c.²⁾ wird darauf hingewiesen, daß auch die von G. Losse und H. Uhlig, Chem. Ber. **90**, 257 (1957) [s. auch G. Losse, E. Wottgen und H. Just, J. prakt. Chem. [4] **7**, 28 (1958)], erhaltenen Verbindungen aus disubstituierten Malonylchloriden und Thiosemicarbaziden auf Grund ihres chemischen Verhaltens und der IR-Spektren entgegen der Ansicht der Autoren nicht als siebengliedrige Heterocyclen, sondern als *N*-Amino-malonimide anzusehen sind.

Durch Anwendung der Malonylierungsreaktion auf die noch schwächer basischen Alkoxyamine (2) konnten wir nunmehr auch *N*-Alkoxy-malonimide, also 1-Alkoxy-2,4-dioxo-azetidine (3a–g) herstellen, und zwar durch Eintropfen von 1 Mol Alkoxyamin und 2 Mol Triäthylamin zur Lösung des disubstituierten Malonylchlorids (1) in Methylenchlorid. Gegenüber der Bildung entsprechender nichtcyclischer Mono- und Dihydroxamsäurederivate (z. B. 4) ist die des viergliedrigen Ringes in einem solchen Maße bevorzugt, daß z. B. die Verbindung 3c in gleicher Ausbeute auch dann anfiel, als man in umgekehrter Reaktionsführung das Säurechlorid eintropfen ließ.



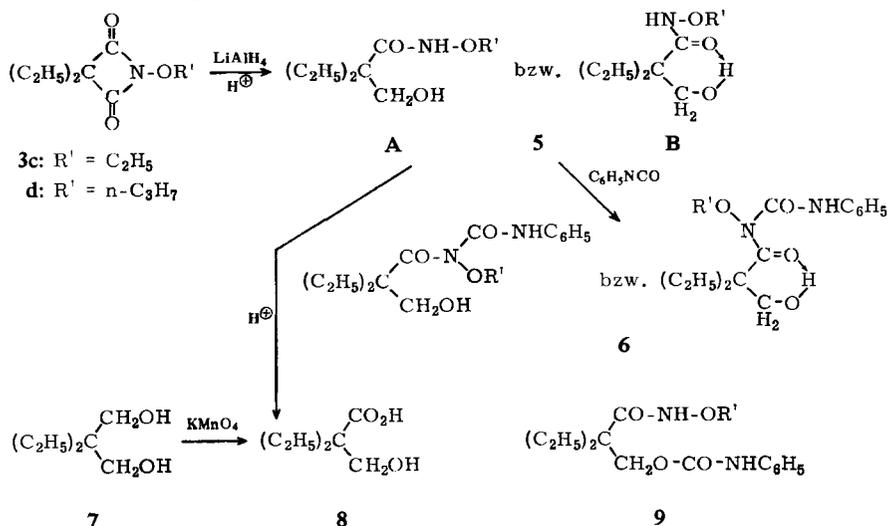
Wie in der Hydrazinreihe²⁾ gab auch hier *Diphenylmalonylchlorid* die beste Ausbeute; hingegen zeigte sich ein deutlicher Unterschied bei der Reaktion des *Dimethylmalonylchlorids*: Während bei den Umsetzungen mit Hydrazinen die cyclischen Verbindungen „nur in wenigen Prozenten oder überhaupt nicht“ gebildet wurden²⁾, konnten wir bei seiner Umsetzung mit Methoxyamin die gleichhohe Ausbeute von 57% erzielen wie bei der des *Diäthylmalonylchlorids*.

Die IR-Spektren^{*)} der neuen Verbindungen zeigen die für Malonimide erkannten Eigentümlichkeiten, nämlich nur eine einzige starke Absorptionsbande im Carbonylbereich, die von bis zu 3 bedeutend schwächeren Banden begleitet sein kann²⁾. In unseren Verbindungen liegt die Bande der Hauptabsorption bei 1754 bis 1750/cm; bei allen fünf bisher dargestellten 3,3-diäthyl-substituierten 1-Alkoxy-2,4-dioxo-azetidinen (3b–f) treten regelmäßig bei 1870 und 1802/cm (bzw. 1805/cm) schwache Absorptionsbanden auf, die beim 3,3-Diphenyl-Derivat (3g) nach größeren Wellenzahlen verschoben sind und deren eine beim 3,3-Dimethyl-Derivat (3a) bei 1681/cm liegt.

Monoäthyl-malonylchlorid (1d) ließ sich mit Methoxyamin nicht zu einem cyclischen Produkt umsetzen, wir erhielten nur Äthylmalonsäure-bis-methoxyamid (4). Bei der Anwendung von Diäthylmalonylchlorid wurden derartige nicht-cyclische Malonamide vor allem mit Alkylaminen erhalten²⁾; in diese Reihe ordnet sich auch Benzylamin ein, das wir im äquimolaren Ansatz nur mit der Hälfte des vorhandenen Diäthylmalonylchlorids zu Diäthylmalonsäure-bis-benzylamid umsetzen konnten.

*) Die IR-Spektren sollen in der Kartei „Dokumentation der Molekülspektroskopie“, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr., referiert werden.

Die am Beispiel von **3c** und **d** untersuchte Reduktion in Tetrahydrofuran mit Lithiumalanat führte nach der Zersetzung mit Wasser zunächst zu Metallkomplexen, die in viel Äther löslich waren und sich mit Säuren in feste Verbindungen der Zusammensetzung $C_9H_{19}NO_3$ bzw. $C_{10}H_{21}NO_3$ überführen ließen, deren IR-Spektren eine einzige scharfe Carbonylbande bei $1640/cm$, die Amidbande II bei $1515/cm$ und eine breite Absorption im 3μ -Bereich aufweisen. Daraus war zu folgern, daß es sich um 3-Hydroxy-2.2-diäthyl-propionsäure-alkoxyamide (**5**) handelte, was durch Verseifen zur freien Säure **8** gesichert werden konnte, die auch unabhängig durch Permanganat-Oxydation von 2.2-Diäthyl-propandiol-(1.3) (**7**) hergestellt wurde. In einer Verbindung der Struktur **5 A** sollte aber die Carbonylbande um etwa 0.1μ nach kürzeren Wellenlängen liegen, wie es beispielsweise auch das IR-Spektrum der Verbindung **4** zeigt ($1680/cm$), die in der Alkoxyamid-Gruppe ein gleichartiges Strukturelement besitzt. Es war darum anzunehmen, daß die Reduktionsprodukte mit einer intramolekularen Wasserstoffbrücke in der Form **5 B** vorliegen*). Das Ergebnis der Umsetzung mit Phenylisocyanat erhärtet diese Annahme: die quantitativ und analysenrein erhaltenen Phenylcarbamoyl-Verbindungen zeigen im IR-Spektrum die neu auftretende Carbonylbande bei $1695/cm$, was einer Harnstoff-Struktur **6** und nicht einer Urethan-Struktur **9** entspricht, für die eine Lage bei $1738/cm$ zu erwarten wäre⁵⁾. Durch die Blockierung der alkoholischen Hydroxylgruppe in der Wasserstoffbrücken-Bindung erfolgt offenbar die Acylierung am Stickstoffatom.



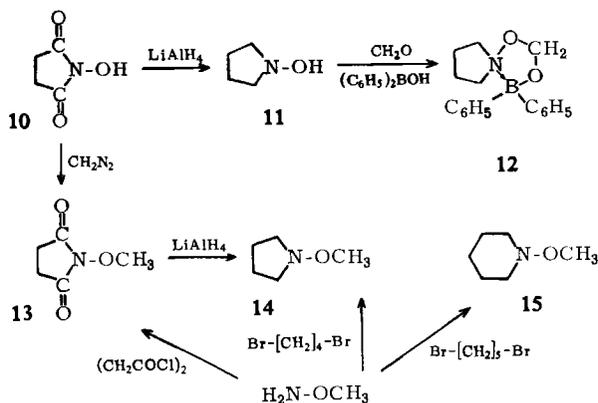
In der Reihe des fünfgliedrigen Succinimids haben wir (in allerdings nur 20-proz. Ausb.) als Reduktionsprodukt des *N*-Methoxy-succinimids**) (**13**) das carbonyl-

*) Eine entsprechende Chelat-Struktur mit Li und Al/3 dürfte auch den primär anfallenden Metallkomplexen zukommen.

) Quantitativ aus *N*-Hydroxy-succinimid (10**) und Diazomethan; übereinstimmend mit der aus Succinylchlorid und Methoxyamin erhaltenen Verbindung (G. Zinner und W. Ritter, s. Anhang).

5) S. z. B. O. Exner und M. Horák, Collect. czechoslov. chem. Commun. **24**, 968 (1959); Phenylharnstoff $1692/cm$ (Dioxan), Urethan $1738/cm$ (Dioxan).

freie *N*-Methoxy-pyrrolidin (**14**)⁶⁾ isoliert, das wir auch aus Methoxyamin und 1,4-Dibrom-butan herstellten *). In gleicher Weise ließ sich *N*-Hydroxy-succinimid (**10**) mit Lithiumalanat zu dem von *Thesing* und *Sirrenberg*⁷⁾ auf anderem Wege erhaltenen *N*-Hydroxy-pyrrolidin (**11**) reduzieren, welches in der von uns für solche Hydroxylamine als charakteristisch gefundenen Weise mit Formaldehyd und Diphenylborinsäure⁸⁾ in die gut kristallisierende Dihydro-5-bora-1.3.4-dioxazol-Verbindung **12** übergeführt werden konnte.



Beschreibung der Versuche

3.3-Disubstituierte 1-Alkoxy-malonimide (3a–g): Eine Lösung von 0.1 Mol *disubstituiertem Malonylchlorid* **1** in 150 ccm Methylenchlorid versetzt man unter Eiskühlung, starkem Rühren und Ausschluß von Feuchtigkeit tropfenweise mit einer Lösung von 0.1 Mol *Alkoxyamin* **2** und 0.2 Mol *Triäthylamin* in 80 ccm Methylenchlorid, läßt noch 3 Stdn. bei Raumtemperatur weiterführen, setzt 200 ccm absol. Äther hinzu und trennt vom abgeschiedenen Salz. Aus dem i. Vak. eingengten Filtrat gewinnt man nach Entfernen der Restmenge des Salzes die reine Substanz durch Destillation oder Umkristallisieren. Ausbeuten und physikalische Daten s. Tab auf S. 1296.

Bei der gleichartigen Umsetzung von *Äthylmalonylchlorid* (**1d**) mit *Methoxyamin* (**2a**) findet sich im Filtrat nicht umgesetztes Säurechlorid, während aus dem abgeschiedenen Festprodukt durch vielfache fraktionierte Kristallisation (Methanol + Äther) 1.0 g *Äthylmalonsäure-bis-methoxyamid* (**4**) (11%, bez. auf **2a**) erhalten wird; Schmp. 146–147°. Ersetzt man das

* Ausbeute nur 20%; bei der gleichartigen Umsetzung mit 1,5-Dibrom-pentan wurden dagegen 40% *N*-Methoxy-piperidin (**15**) erhalten (*G. Zinner* und *W. Ritter*, s. Anhang).

⁶⁾ *N*-Methoxy-pyrrolidin ist in der referierenden Literatur, und zwar C. A. **22**, 3409, 6225 (Formelregister) (1928) irrtümlich für *N*-Hydroxymethyl-pyrrolidin angegeben, welches *N. Putochin*, J. russ. physik.-chem. Ges. **59**, 761 (1927) bei der Umsetzung äquimolarer Mengen Pyrrolidin und Trioxymethylen bei 140–150° mit Sdp.₃₀ 55–56° neben Dipyrrolidinomethan (Sdp.₃₀ 94–95°) erhalten hatte. Das Referat in C. **1928 I**, 2942, gibt Namen und Formel richtig an; auch wurde diese Umsetzung bereits 5 Jahre früher von *Putochin* in Ber. dtsh. chem. Ges. **55**, 2749 (1922) als zu *N*-Hydroxymethyl-pyrrolidin führend beschrieben. Reaktionsbedingungen und Reaktionsergebnis waren die gleichen wie in der späteren Veröffentlichung.

⁷⁾ *J. Thesing* und *W. Sirrenberg*, Chem. Ber. **92**, 1748 (1959).

⁸⁾ *G. Zinner* und *W. Ritter*, Angew. Chem. **74**, 217 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. **1**, 160 (1962); *G. Zinner*, *W. Ritter* und *W. Kliegel*, Pharmazie **20**, 291 (1965); *G. Zinner* und *W. Kliegel*, Chem. Ber. **99**, 895 (1966).

Dargestellte 3,3-disubstituierte 1-Alkoxy-2,4-dioxo-azetidine (*N*-Alkoxy-malonimide) 3a – g

-2,4-dioxo-azetidin	Sdp./Torr % Ausb.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse			ν CO (cm ⁻¹) schwach stark
			C	H	N	
1-Methoxy-3,3-dimethyl- (3a)	75°/9 a) 57	C ₆ H ₉ NO ₃ (143.2)	Ber. 50.34 Gef. 50.28	6.34 6.43	9.78 9.71	1870, 1681b) 1754
1-Methoxy-3,3-diäthyl- (3b)	43°/0.01 57	C ₈ H ₁₃ NO ₃ (171.2)	Ber. 56.12 Gef. 56.09	7.65 7.49	8.18 8.31	1870, 1802b) 1750
1-Äthoxy-3,3-diäthyl- (3c)	51°/0.1 48	C ₉ H ₁₅ NO ₃ (185.2)	Ber. 58.35 Gef. 57.36	8.16 7.99	7.56 7.76	1870, 1802b) 1754
1-Propyloxy-3,3-diäthyl- (3d)	56°/0.01 53	C ₁₀ H ₁₇ NO ₃ (199.3)	Ber. 60.28 Gef. 60.26	8.60 8.71	7.03 6.97	1870, 1805b) 1754
1-Butyloxy-3,3-diäthyl- (3e)	72°/0.01 48	C ₁₁ H ₁₉ NO ₃ (213.3)	Ber. 61.95 Gef. 62.10	8.98 8.89	6.57 6.74	1870, 1802b) 1754
1-Benzoyloxy-3,3-diäthyl- (3f)	125°/0.05 42	C ₁₄ H ₁₇ NO ₃ (247.3)	Ber. 67.99 Gef. 66.12	6.93 6.99	5.66 5.53	1870, 1802b) 1752
1-Methoxy- 3,3-diphenyl- (3g)	Schmp. 87–88° 72	C ₁₆ H ₁₃ NO ₃ (267.3)	Ber. 71.89 Gef. 72.16	4.90 4.88	5.24 5.41	1893, 1874c) 1754

a) Schmp. 28°. b) Als Film. c) In KBr.

Triäthylamin durch weiteres Methoxyamin, so entsteht die Verbindung prakt. quantitativ neben Methoxyammoniumchlorid, von dem sie sich mit eisgekühltem Chloroform gut abtrennen läßt.

C₇H₁₄N₂O₄ (190.2) Ber. C 44.20 H 7.42 N 14.72 Gef. C 44.25 H 7.53 N 14.52

Bei der gleichartigen Umsetzung von *Diäthylmalonylchlorid* mit *Benzylamin* werden 12.8 g *Diäthylmalonsäure-bis-benzylamid* (77%, bez. auf *Benzylamin*) erhalten; Schmp. 142° (Methanol) (Lit.⁹⁾: 137.5–138.5°), ν CO 1638/cm.

3-Hydroxy-2,2-diäthyl-propionsäure-äthoxyamid (5, R' = C₂H₅): 8.5 g LiAlH₄ (0.255 Mol) in 300 ccm absol. Tetrahydrofuran versetzt man unter Eiskühlung, starkem Rühren und Feuchtigkeitsausschluß tropfenweise mit 27.8 g *1-Äthoxy-3,3-diäthyl-2,4-dioxo-azetidin* (3c) (0.15 Mol) in 60 ccm Tetrahydrofuran, läßt auf Raumtemperatur erwärmen und erhitzt schließlich 2 Stdn. zum Rückfluß. Man zersetzt mit 16.2 g Wasser (0.9 Mol), bringt anderntags i. Vak. zur Trockne und extrahiert mit Äther, wobei man 19.6 g einer festen Substanz erhält, in der noch Lithium und Aluminium nachweisbar sind; die Festsubstanz wird mit wäßr. *Salzsäure* stark angesäuert und ausgeäthert. Aus der über Na₂SO₄ getrockneten Ätherlösung gewinnt man ein Öl, das beim Reiben erstarrt; aus Chloroform + Petroläther Schmp. 72–73°; Ausb. 14.2 g (50%).

C₉H₁₉NO₃ (189.3) Ber. C 57.11 H 10.12 N 7.40 Gef. C 57.05 H 9.95 N 7.60

1.2 g werden in 2 ccm Äthanol gelöst und nach Zugabe von 5 ccm konz. *Salzsäure* 4 Stdn. zum Rückfluß erwärmt. Man engt ein, extrahiert mit Äther und erhält eine feste Substanz, die zunächst aus Chloroform + Petroläther und schließlich aus hochsiedendem Petroläther (100–120°) umkristallisiert wird, Schmp. 58°; Ausb. 0.45 g (48%) *3-Hydroxy-2,2-diäthyl-propionsäure* (8), im IR-Spektrum übereinstimmend mit der in Anlehnung an Literatur-Vorschriften¹⁰⁾ hergestellten authent. Substanz.

C₇H₁₄O₃ (146.2) Ber. C 57.51 H 9.65 Gef. C 57.78 H 9.65

⁹⁾ O. C. Dermer und J. King, J. org. Chemistry 8, 168 (1943).

¹⁰⁾ B. J. Ludwig, J. Amer. chem. Soc. 72, 5329 (1950); E. Testa, L. Fontanella, G. Cristiani und G. Gallo, J. org. Chemistry 24, 1928 (1959); die dort angegebenen Schmp. 62–62.5° bzw. 60–62° haben wir nicht gefunden.

3-Hydroxy-2,2-diäthyl-N-phenylcarbamoyl-propionsäure-äthoxyamid (**6**, $R' = C_2H_5$): 0.95 g **5**, $R' = C_2H_5$, (5 mMol) behandelt man in 5 ccm Chloroform 4 Stdn. rückfließend mit 0.6 g *Phenylisocyanat* (5 mMol), bringt i. Vak. zur Trockne und kristallisiert aus Chloroform + Petroläther um. Schmp. 145–146°; Ausb. 1.5 g (98%).

$C_{16}H_{24}N_2O_3$ (308.4) Ber. C 62.31 H 7.84 Gef. C 61.63 H 7.82

3-Hydroxy-2,2-diäthyl-propionsäure-propyloxyamid (**5**, $R' = n-C_3H_7$): Entsprechend **5**, $R' = C_2H_5$, aus 4.6 g *LiAlH₄* (0.12 Mol) in 170 ccm absol. Tetrahydrofuran und 16.1 g *1-Propyloxy-3,3-diäthyl-2,4-dioxo-azetidin* (**3d**) (0.08 Mol) in 40 ccm Tetrahydrofuran. Nach Zersetzen mit 9.0 g Wasser (0.5 Mol) erhält man 21.2 g Primärprodukt und nach der Behandlung mit *HCl* 11.9 g (72%) Kristalle vom Schmp. 86–88° (Chloroform + Petroläther).

$C_{10}H_{21}NO_3$ (203.3) Ber. C 59.09 H 10.41 N 6.89 Gef. C 59.71 H 10.62 N 7.22

3-Hydroxy-2,2-diäthyl-N-phenylcarbamoyl-propionsäure-propyloxyamid (**6**, $R' = n-C_3H_7$): 0.4 g **5**, $R' = n-C_3H_7$, behandelt man in 5 ccm Chloroform 4 Stdn. rückfließend mit 0.25 g *Phenylisocyanat* (2 mMol), bringt i. Vak. zur Trockne und kristallisiert aus Chloroform + Petroläther um. Schmp. 118–120°; Ausb. 0.6 g (93%).

$C_{17}H_{25}N_2O_4$ (322.4) Ber. C 63.33 H 8.13 N 8.69 Gef. C 63.36 H 8.18 N 8.80

N-Hydroxy-pyrrolidin (**11**): 17.3 g *N-Hydroxy-succinimid* (**10**)¹¹⁾ (0.15 Mol) werden aus einer Extraktionshülse im Laufe von 30 Stdn. durch rückfließenden absol. Äther (400 ccm) mit 11.0 g *LiAlH₄* (0.29 Mol) zur Reaktion gebracht. Man zersetzt mit 20.4 g Wasser (1.15 Mol), trennt anderntags die Ätherlösung ab, wäscht mit Äther nach, trocknet über Na_2SO_4 , entfernt den Äther i. Vak. und destilliert. Sdp.₁₄ 67–68°, Schmp. 13–17° (Lit.⁷⁾; Sdp.₁₂ 65 bis 65.5°, Schmp. 13–18°), n_D^{20} 1.4606; Ausb. 3.3 g (25%).

C_4H_9NO (87.1) Ber. C 55.14 H 10.41 Gef. C 54.59 H 10.39

Einige Tropfen kocht man im Reagenzglas mit 2 ccm Äthanol, 5 ccm *Formaldehyd*-Lösung und einer Spatelspitze *Diphenylborinsäure* oder ihres Aminoäthylesters auf, läßt erkalten und kristallisiert das gebildete *4,4-Tetramethylen-5,5-diphenyl-dihydro-5-bora-1,3,4-dioxazol* (**12**) mehrmals aus Äthanol um. Schmp. 154–158°.

$C_{17}H_{20}BNO_2$ (281.2) Ber. C 72.62 H 7.17 Gef. C 72.65 H 7.06

N-Methoxy-pyrrolidin (**14**)

a) *N-Hydroxy-succinimid* (**10**), gelöst in Methanol, behandelt man mit überschüss. äther. *Diazomethan*-Lösung und erhält in quantitat. Ausb. Kristalle vom Schmp. 106–107°, deren Eigenschaften einschließlich IR-Spektrum mit dem aus Methoxyamin und Succinylchlorid hergestellten (s. Anhang) *N-Methoxy-succinimid* (**13**) übereinstimmen. Davon werden 19.4 g (0.15 Mol) aus einer Extraktionshülse im Laufe von 20 Stdn. durch rückfließenden absol. Äther (350 ccm) mit 8.5 g *LiAlH₄* (0.225 Mol) zur Reaktion gebracht. Man zersetzt mit 16.2 g Wasser (0.9 Mol), trennt anderntags die Ätherlösung ab, wäscht mit Äther aus, trocknet über Na_2SO_4 , entfernt den Äther i. Vak. und destilliert. Sdp.₉₅ 45–46°, n_D^{20} 1.4255; Ausb. 3.1 g (20%).

b) 21.6 g *1,4-Dibrom-butan* (0.10 Mol) und 14.1 g *Methoxyamin* (0.30 Mol) erhitzt man 36 Stdn. unter Rückfluß, trennt das abgeschiedene Salz ab und destilliert das Filtrat. Sdp. und Brechungsindex wie oben; Ausb. 2.1 g (21%).

$C_5H_{11}NO$ (101.2) Ber. C 59.37 H 10.96 N 13.85 Gef. C 59.21 H 10.76 N 13.87

¹¹⁾ G. W. Anderson, J. E. Zimmermann und F. M. Callahan, J. Amer. chem. Soc. **86**, 1839 (1964).

Anhang (mit *Wolfgang Ritter*¹²⁾)

N-Methoxy-piperidin (15): 11.5 g *1.5-Dibrom-pentan* (50 mMol) und 7.1 g *Methoxyamin* (0.15 Mol) erhitzt man 18 Stdn. unter Rückfluß, trennt das abgeschiedene Salz ab und destilliert das Filtrat. Sdp.₈ 25–26°, Sdp.₆₅ 58°, n_D^{20} 1.4382; Ausb. 2.3 g (40%).

$C_6H_{13}NO$ (115.2) Ber. C 62.57 H 11.38 N 12.16 Gef. C 62.65 H 11.21 N 12.39

Mit trockenem *Chlorwasserstoff* in Äther wird das *Hydrochlorid* erhalten, Schmp. 160 bis 161° (mit Äther aus Äthanol umgefällt).

$C_6H_{14}NO]Cl$ (151.6) Ber. Cl[⊖] 23.38 Gef. Cl[⊖] 23.4

N-Methoxy-succinimid (13): Die Lösung von 4.5 g *Methoxyamin* (96 mMol) in 50 ccm absol. Äther versetzt man unter Rühren, Eiskühlung und Ausschluß von Feuchtigkeit tropfenweise mit 5.0 g *Succinylchlorid* (32 mMol) in 50 ccm absol. Äther, rührt $\frac{1}{2}$ Stde. bei Raumtemperatur nach, trocknet die abgetrennte Ätherlösung über Na_2SO_4 und kristallisiert deren Rückstand aus Äthanol um. Schmp. 106–107°; Ausb. 1.5 g (36%).

$C_5H_7NO_3$ (129.1) Ber. C 46.51 H 5.47 N 10.85 Gef. C 46.65 H 5.55 N 11.03

¹²⁾ *W. Ritter*, Dissertat. Univ. Marburg 1963.