

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 ^{***})

¹⁾ Ber. C 53, 90, H 12, 44, N 15, 72; Gef. C 53, 80, H 12, 65, N 15, 94

²⁾ Ber. C 68, 27, H 7, 37; Gef. C 68, 11, H 7, 49.

³⁾ 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.

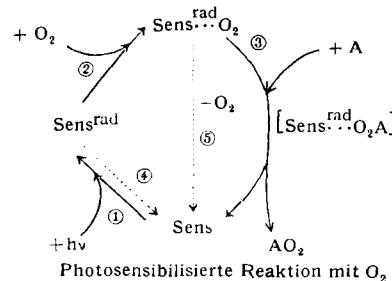
Eingegangen am 27. März 1956 [Z 317]

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].

radikal (Sens^{rad}) über (Rk. 1), das O_2 addiert (Rk. 2) zu einer kurzlebigen Verbindung $\text{Sens}^{\text{rad}}\text{O}_2$, die mit dem Acceptor (A) unter Bildung von AO_2 und Rückbildung von Sens (in Rk. 3) reagiert. Die Bildung von AO_2 aus den Komponenten geschieht dabei als Zwischenreaktionskatalyse in einem Kreisprozeß der Hauptreaktionen 1–3, den wir Sensibilisator-Cyclus nennen. Es konkurrieren: mit Rk. 2 die hauptsächlich strahlunglose exotherme Umwandlung von Sens^{rad} in Sens (Rk. 4); mit Rk. 3 der exotherme Zerfall von $\text{Sens}^{\text{rad}}\text{O}_2$, der Sens und O_2 zurückliefert (Rk. 5).

In vielen Fällen können die Teilreaktionen 4 und damit auch 2 mit Hilfe der Porterschen Blitzspektroskopie⁴⁾ studiert werden. Dagegen sind Absolutmessungen an den Teilreaktionen 1, 3 und 5 mit heutigen Methoden nicht möglich.

Zur Lösung wurden zunächst die relativen Reaktionskonstanten k_4/k_1 und k_5/k_3 , d. h. die Halbwertskonzentrationen der Reaktionen 2 und 3, an vielen Beispielen ermittelt und die Einflüsse der Temperatur bis -160°C und der Viscosität bis zur gläsernen Erstarrung studiert. In günstigen Fällen (z. B. $\text{Sens} = \text{Methylenblau}$ (MB) oder Rose Bengal (RoBe) und A = α -Terpinen oder N-Benzoylfurylamin) können jede oder bereits sehr wenige Begegnungen der Reaktionspartner jeweils das Einzelereignis der Reaktionen 2 und 3 zur Folge haben.

Durch experimentellen Vergleich mit bekannten und berechneten Diffusionsgeschwindigkeiten erhielten wir aus unseren kinetischen Messungen durchschnittliche Mindestlebensdauern τ_0 für Sens^{rad} und für $\text{Sens}^{\text{rad}}\text{O}_2$. Z. B.:

$$\text{in Methanol } \tau_0 (\text{MB}^{\text{rad}}) = 1/k_4 = 1,34 \cdot 10^{-8} \text{ sec}$$

$$\tau_0 (\text{MB}^{\text{rad}}\text{O}_2) = 1/k_5 = 4,1 \cdot 10^{-8} \text{ sec}$$

Durch Anschluß an letzteren Wert ergaben sich z. B. für MB/O₂ in Methanol für verschiedene A folgende k_s :

Acceptor	k_s (1/Mol·sec)
Cyclohexen	$9,35 \cdot 10^8$
α -Pinen	$4,82 \cdot 10^8$
1-Phenyl-cyclohexen-(1)	$9,93 \cdot 10^8$
1-Methyl-cyclohexen-(1)	$2,10 \cdot 10^7$
1-Methyl-cyclopenten-(1)	$1,52 \cdot 10^8$
N-Benzoylfurylamin	$1,16 \cdot 10^{10}$

Durch Versuche mit gemischten A haben wir gesichert, daß die verschiedenen kleineren Werte für k_s nicht durch zusätzliche, durch A bewirkte Zerfallsreaktionen von $\text{Sens}^{\text{rad}}\text{O}_2$ vorgetäuscht werden. Die Unterschiede von k_s weisen auf unterschiedliche Aktivierungswärmen der Rkk. 3, was Beobachtungen bei tieferen Temperaturen bestätigen.

Bei Methylenblau fanden wir einen Sens^{rad} vorgelagerten Anregungszustand Sens^* (Hemmreaktion mit α -Terpinen!) mit einer Mindestlebensdauer von $\tau_0 (\text{MB}^*) = 1/k_1 = 1,2 \cdot 10^{-8} \text{ sec}$. Dies ist die Zeit, die der momentan durch Absorption eines wirksamen Lichtquants angeregte Sensibilisator zur Bildung von Sens^{rad} etwa im Mittel benötigt.

Um die Dauer des Sensibilisator-Cyclus unabhängig zu bestimmen, haben wir U-förmige Xenon-Blitzentladungsrohren (Typ BLUR 4507/L, Physikalisch-Technische Werkstätten Prof. Dr. W. Heimann, Wiesbaden-Dotzheim) in kleinen Reaktionsgefäßern direkt in die untersuchten Lösungen getaucht und die Reaktionen durch kurzfristige (ca. 2 Millisek.) Bestrahlung mit höchsten Einstrahlungsdichten (über 4 Kilowatt/cm²) bewirkt. Die Messungen geschahen manometrisch bei 20°C und bei 25°C mit einem hierfür entwickelten Registriergerät, das auch den zunächst durch den Blitz hervorgerufenen Druckanstieg aufzeichnete und damit eine Art calorimetrischer Kontrolle erlaubte.

Im Beispiel $\text{Sens} = \text{RoBe}$ ($7,5 \cdot 10^{-7}$ bis $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}$) in Methanol mit α -Terpinen ($[A] = 0,3 \text{ m}$, $[\text{O}_2] = 0,0085 \text{ m}$) fanden wir in gut reproduzierbaren Versuchen, daß die einzelnen Sens-Moleküle während der Blitzdauer durchschnittlich mindestens 208 ($\pm 10\%$) mal den Sensibilisator-Cyclus durchlaufen können. Steigerung der Blitzintensität führte bis ca. 350 Sensibilisator-Cyclen pro Blitzdauer, doch waren diese Werte wegen Überbeanspruchung und zu häufiger Explosion der Entladungsrohren wohl die äußerste Grenze des mit unserer derzeitigen Methodik Erreichbaren. Unter Berücksichtigung der Entladungscharakteristik fanden wir als realisierbare obere Grenze der Cyclusdauer $6,85 \cdot 10^{-8} \text{ sec}$ bzw. wahrscheinlich bereits $4,1 \cdot 10^{-8} \text{ sec}$.

Eine Berechnung der wirklichen, wesentlich kürzeren Cyclusdauer ist möglich, wenn der Prozentsatz der jeweils im Cyclus stationären Sens-Molekülen bekannt ist.

⁴⁾ G. Porter, Proc. Roy. Soc. 200, 284 [1950]; G. Porter u. Mitarb., Disc. Faraday Soc. 17, 178 [1954]; Trans. Faraday Soc. 57, 1205 [1955]; J. chem. Phys. 21, 2088 [1953]; Nature [London] 173, 485 [1954]; J. Amer. chem. Soc. 77, 2179 [1955].

Wegen der noch unverändert guten Quantenausbeuten unserer Blitzreaktionen befanden sich während des Blitzen höchstens 10% der Sens-Moleküle stationär im Cyclus. Daher war die Dauer des Sensibilisator-Cyclus in unseren Versuchen kürzer als $5 \cdot 10^{-7} \text{ sec}$.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, den Farbenwerken Hoechst A.-G., sowie besonders Prof. Dr. Dr. e. h. K. Ziegler, Mülheim-Ruhr, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, sei für die großzügige Förderung dieser Untersuchung ergebenst gedankt.

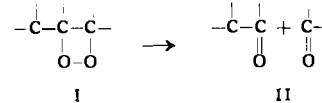
Ein eingegangen am 12. März 1956 [Z 310]

Zur Frage der Existenz monomerer 1,2-Peroxyde, insbes. zur Konstitution des monomeren Allo-ocimen-peroxyds

Von Prof. Dr. G. O. SCHENCK, Dipl.-Chem. E. KOERNER von GUSTORF¹⁾, Dr. KARL-HEINRICH MEYER²⁾ und Dr. W. SCHÄNZER³⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Göttingen

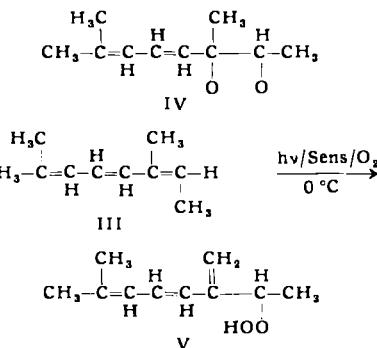
Seit R. Criegee⁴⁾ die Konstitution des aus Cyclohexen und O₂ entstehenden, vermeintlich cyclischen 1,2-Peroxyds als die eines Δ^2 -Cyclohexenyl-hydroperoxyds aufklärte, ist die Existenz monomerer 1,2-Peroxyde vom Typ I fraglich⁵⁾. Dennoch zeigen manche monomeren Peroxyde Reaktionsweisen, die Formulierung I nahelegen; insbes. wenn Spaltprodukte im Sinne eines Überganges I \rightarrow II erhalten werden und für Hydroperoxyd-Gruppen charakteristische Reaktionen fehlen.



W. Treibs⁶⁾ beschreibt als Produkt der Autoxydation von α -Elaestearinsäure-methylester in Aceton ein monomeres Peroxyd, dem er eine Formel nach I zuordnet.

Aus Inden erhielten wir durch photosensibilisierte Autoxydation ein Gemisch mono- und polymerer Peroxyde, das mit Bleitetraacetat nicht die für Hydroperoxyde charakteristische O₂-Entwicklung zeigte. Der monomere Hauptbestandteil wandelte sich mit Raney-Nickel in Methanol entsprechend I \rightarrow II in ein Acetal-artiges Derivat des Homophthal-aldehyds (1,3-Dimethoxy-isochroman) um, dessen Oxydation mit Kaliumpermanganat Homophthalsäure lieferte.

Nach längerer Vorarbeit erhielten wir aus sterisch einheitlichem Alloocimen (III, Form A⁷), Fp -19°C) durch photosensibilisierte Autoxydation bei 0°C (Methanol, Sensibilisator Bengalrosa unter Zusatz von Hydrochinon), anschließende Gefriertrocknung in Benzol bei -30°C und Molekulardestillation ein reines monomeres Peroxyd C₁₀H₁₆O₂. Da es mit Bleitetraacetat keine O₂-Entwicklung zeigte, konnte es kein Hydroperoxyd sein.



Cyclische 1,4- oder 1,6-Peroxyde wurden ebenfalls ausgeschlossen. Auf Grund der chemischen Befunde, insbesondere auch der Spaltung I \rightarrow II (Bildung von Acetaldehyd), war das monomere Alloocimen-peroxyd nur als ein cyclisches 1,2-Peroxyd IV zu formulieren.

¹⁾ Diplomarbeit Göttingen 1956.

²⁾ Dissertation Göttingen 1953.

³⁾ Dissertation Göttingen 1952.

⁴⁾ R. Criegee, H. Pilz u. H. Flygare, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 1799 [1939].

⁵⁾ R. Criegee, Fortschr. chem. Forsch. 1, S. 508 [1949/50].

⁶⁾ W. Treibs, Ber. dtsch. chem. Ges. 76, 670 [1943].

⁷⁾ L. A. Goldblatt, D. M. Oldroyd u. T. R. Savich, USA-Pat. 2427506 vgl. Chem. Abstr. 1948, 4141. J. J. Hopfield, L. A. Goldblatt u. S. A. Hall, J. Amer. chem. Soc. 66, 115 [1944]. R. T. O'Connor u. L. A. Goldblatt, Analytic. Chem. 26, 1726 [1954].