

Das beim Eindampfen der Acetonauszüge verbleibende Öl kristallisiert beim Verreiben mit Äther. Die Kristalle werden aus Äthanol umkristallisiert.

Eingegangen am 16. Februar 1968 [Z 728]

Ergiebige Methode zur Darstellung geminaler Chlornitroso-Verbindungen

Von H. Diekmann und W. Lüttke^[*]

Für geminale Chlornitroso-Verbindungen $R^1R^2C(NO)Cl$ sind mehrere Darstellungsverfahren bekannt^[1-7]; bis auf eine Ausnahme^[2] bestehen sie in der Umsetzung von Oximen mit Chlorierungsreagentien, die positiv polarisiertes Chlor enthalten. Wir fanden, daß die Umsetzung der Oxime mit Alkylhypochloriten in Trichlorfluormethan erhebliche Vorteile gegenüber den bisher beschriebenen Verfahren mit sich bringt: Die Ausbeuten sind in allen untersuchten Fällen nahezu quantitativ, die Produkte fallen in sehr reiner Form an, und die schonenden Bedingungen gestatten die glatte Darstellung selbst der sehr instabilen Chlornitroso-Verbindungen, die sich von Aldoximen ableiten.

Die für die Chlorierung verwendeten Alkylhypochlorite werden entweder in Substanz isoliert oder durch Schütteln des entsprechenden Alkohols in Trichlorfluormethan mit wäßriger unterchloriger Säure in einer Lösung^[8] gewonnen, deren Gehalt iodometrisch kontrolliert werden kann und die direkt mit dem Oxim umgesetzt wird. Die Reaktion läuft noch bis herab zu $-70^\circ C$ mit den meisten Oximen in wenigen Minuten glatt ab; nur im Falle starker Gruppenhäufung wie beim tert.-Butylmethylketoxim mit tert.-Butylhypochlorit muß das Reaktionsgemisch etwa eine halbe Stunde bei Zimmertemperatur stehen. In der Regel wurde im abgedunkelten Raum zur Lösung des Oxims bei $-40^\circ C$ im Kryostaten rasch die gleichfalls vorgekühlte Hypochloritlösung getropft und das Gemisch unter Röhren langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Bei unzureichender Löslichkeit des Oxims in Trichlorfluormethan wurde dieses im Gemisch mit Chloroform eingesetzt. Die Aufarbeitung ist dank des niedrigen Siedepunktes des Trichlorfluormethans ($23^\circ C/760$ Torr) sehr einfach und schonend möglich. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels, eventuell unter verminderter Druck, werden die leichtflüchtigen monomeren Chlornitroso-Verbindungen fraktioniert, weshalb zur Herstellung des Hypochlorits ein Alkohol mit genügend verschiedenem Siedepunkt auszuwählen ist. Die weniger flüchtigen Chlornitroso-Verbindungen werden aus einem geeigneten Lösungsmittel (z.B. Methanol) umkristallisiert, oder ebenfalls im Vakuum destilliert oder sublimiert. Die Produkte der Aldoxime fallen als farblose Nitroso-Dimere aus der Reaktionslösung aus.

$R^1R^2C(NO)Cl$

R^1	R^2	Kp (°C/Torr)	Fp (°C)	Ausb. (%) [b]
H	CH ₃		65 (dimer)	> 90
H	C ₆ H ₅		35 (dimer) [a]	> 90
CH ₃	CH ₃	8/20		> 95
CH ₃	C(CH ₃) ₃		122	> 95
CH ₃	n-C ₄ H ₉	45/20		> 95
CH ₃	CH ₂ -C ₆ H ₅		12	> 95
-(CH ₂) ₃ -		52/12		> 95

[a] Die Verbindung schmilzt bei raschem Aufheizen bei etwa $35^\circ C$ mit tiefblauer Farbe, die aber innerhalb weniger Sekunden verschwindet und der blaßgelben Farbe des Umlagerungsproduktes, des α -Chlorbenzaldoxins, weicht.

[b] Die Ausbeuten wurden spektrophotometrisch anhand der Absorptionsbande des $n-\pi^*$ -Überganges der Chlornitrosoverbindungen um 650 nm bestimmt. Die Einheitlichkeit der Produkte wurde anhand dieser Bande, der NMR-Spektren sowie der Siede- oder Schmelzpunkte überprüft.

Führt man die Umsetzung in Anwesenheit von Verbindungen mit olefinischen Doppelbindungen durch, so ist keine merkliche Störung festzustellen: In einem Konkurrenzversuch wurde ein 1:1-Gemisch von 1-Penten und Acetonoxim mit 1,05 Äquivalenten tert.-Butylhypochlorit umgesetzt; die Ausbeute an Chlornitroso-Verbindung war nicht beeinträchtigt.

Eingegangen am 3. November 1967 [Z 746a]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[*] Dipl.-Chem. H. Diekmann und Prof. Dr. W. Lüttke
Organisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Windausweg 2

- [1] O. Piloy u. H. Steinbock, Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 3101 (1902).
- [2] W. Steinkopf u. B. Jürgens, J. prakt. Chem. N.F. 84, 710 (1911).
- [3] H. Rheinbold u. M. Dewald, Liebigs Ann. Chem. 451, 161, 273 (1927); 455, 300 (1927); 460, 305 (1928).
- [4] E. Lynn u. O. Milton, J. Amer. chem. Soc. 44, 645 (1922).
- [5] M. Naylor u. M. Anderson, J. org. Chemistry 18, 115 (1953).
- [6] E. Müller u. H. Metzger, Chem. Ber. 87, 1282 (1954).
- [7] A. E. Kretov, E. A. Abrahanova u. S. J. Zlotchenko, Zh. obsh. Khim. 31, 4043 (1961).
- [8] R. Fort u. L. Denivelle, Bull. Soc. chim. France 1964, 1109.

Asymmetrische Synthese geminaler Chlornitroso-Verbindungen

Von H. Diekmann und W. Lüttke^[*]

Optisch aktive Chlornitroso-Verbindungen, die für mechanistische Untersuchungen und wegen der isoliert liegenden Absorptionsbande ihres $n-\pi^*$ -Überganges ($\lambda_{\max} \approx 650\text{ nm}$) für ORD-Messungen von Interesse sind, wurden erstmals von Mitchell et al.^[1-3] gewonnen. Die von uns beschriebene Reaktion^[4] eröffnet durch Umsetzung geeigneter Oxime mit den Hypochloriten optisch aktiver Alkohole eine Möglichkeit zur asymmetrischen Synthese von α -Chlornitroso-Verbindungen. Für die nicht sehr stabilen Chlornitroso-Verbindungen ist eine asymmetrische Synthese gegenüber einer chemischen Trennung vorteilhaft; die Reaktion ist überdies wenig aufwendig, verläuft allerdings nur stereoselektiv.

Die Ergebnisse der Umsetzung einiger Alkylhypochlorite mit Phenylacetoxim sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Danach ist das Hypochlorit des leicht zugänglichen (-)-Isoborneols^[5] der bisher wirksamste asymmetrische Reaktionspartner. Die rechtsdrehende Form des 2-Chlor-2-nitroso-1-phenylpropan wurde nur mit (-)-Neoisopinocampheol erhalten, alle anderen Alkohole lieferten den linksdrehenden Antipoden. Tabelle 2 enthält die Resultate der Umsetzung von Isobornylhypochlorit mit einigen weiteren Methylketoxinen.

Tabelle 1. Ergebnisse der Umsetzung der Alkylhypochlorite einiger Alkohole mit Phenylacetoxim zu 2-Chlor-2-nitroso-1-phenylpropan.

Alkohol	$[\alpha]_D^{20}$	Rkt.-Temp. (°C)	Produkt $[\alpha]_D^{20}$
(-)-Isoborneol (1R:2R)	-27,5 ° (c = 0,9; Äthanol)	-78	-58 °
(-)-2-Methyl- isoborneol (1R:2R)	-26,2 ° (c = 2,6; Äthanol)	-74	-15,8 °
(-)-Neoiso- pinocampheol (1S:2S:3R)	-35,4 ° (c = 2; Benzol)	-76	+18,2 °
(-)-Menthol (1R:3R:4S)	-48 ° (c = 2; Äthanol)	-76	-16,4 °
(-)-1-Phenyl- äthanol (S)	-47,5 ° (c = 3,6; Methanol)	-78	-13,2 °