

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

88. Jahrg. Nr. 2

S. 165 – 308

25. Eugen Müller und Horst Metzger: Über Nitrosoverbindungen, III. Mitteil.¹⁾: Bildung prim. und sek. Bis-nitroso-Verbindungen durch Radikalreaktionen und ihre Umwandlung in Oxime

[Aus dem Institut für Angewandte Chemie der Universität Tübingen]
(Eingegangen am 12. August 1954)

Bei der Einwirkung eines Gemisches von Stickstoffmonoxyd und Chlor unter gleichzeitiger Belichtung mit UV-Licht auf Cyclohexan, Toluol oder *n*-Heptan entstehen farblose sek. bzw. prim. Bis-nitroso-Verbindungen, die im Falle des Cyclohexans und Toluols in Substanz isoliert und deren Konstitution durch eine auf anderem Wege verlaufende eindeutige Synthese bewiesen werden konnte. Auf die Bildung eines Gemisches isomerer Bis-[*x*-nitroso-*n*-heptane] unter den Reaktionsbedingungen läßt sich indirekt schließen und dieser Schluß durch gesonderte Synthese des Bis-[4-nitroso-*n*-heptans] ebenfalls erhärten. Alle Bis-nitroso-Verbindungen kann man durch kurzes Erwärmen, sei es in Substanz oder in einem geeigneten Lösungsmittel, mit sehr guten Ausbeuten in die entsprechenden Oxime umlagern.

In der I. Mitteilung über Nitrosoverbindungen²⁾ konnten wir zeigen, daß bei der Einwirkung von Chlor und Stickstoffmonoxyd im Volumenverhältnis $\frac{1}{2}:1$ und UV-Licht auf Cyclohexan, *n*-Heptan und Toluol geminale Chlor-nitroso-Verbindungen vom Typ $\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}-\text{R} \\ | \quad \backslash \\ \text{Cl} \quad \text{NO} \end{array}$ bzw. beim Toluol über eine solche Verbindung das isomere Benzhydroxamsäurechlorid entstehen. Es war uns dagegen nicht gelungen, die Anwesenheit von Oximen in den Reaktionslösungen nachzuweisen.

Dies regte uns zunächst zu Versuchen an, die Stabilität der Oxime, insbesondere des Cyclohexanon-oxims und seines Hydrochlorids, unter den von uns gewählten Reaktionsbedingungen zu untersuchen. Durch Einwirkung von trocknem Chlorwasserstoff auf eine Lösung von Cyclohexanon-oxim in Cyclohexan stellten wir das Hydrochlorid des Cyclohexanon-oxims her³⁾ und setzten es, in Cyclohexan suspendiert, mehrere Stunden dem ultravioletten Licht aus, jedoch ohne danach eine Veränderung des Hydrochlorids feststellen zu können⁴⁾.

In der II. Mitteilung¹⁾ hatten wir gezeigt, daß geminale Chlor-nitroso-Verbindungen in guten Ausbeuten auch durch Einwirkung von Chlor auf Lösungen der Oxime in indifferenten Lösungsmitteln gebildet werden, und zwar besonders rasch in Cyclohexan als Lösungsmittel und auch bei völligem Lichtausschluß. Dies bedeutet, auf unseren Fall angewandt, folgendes:

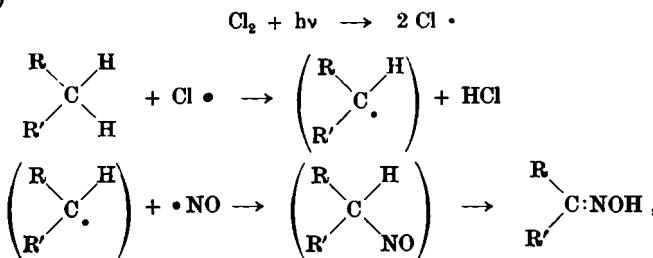
¹⁾ II. Mitteil.: Eugen Müller, H. Metzger u. D. Fries, Chem. Ber. 87, 1449 [1954].

²⁾ Eugen Müller u. H. Metzger, Chem. Ber. 87, 1282 [1954].

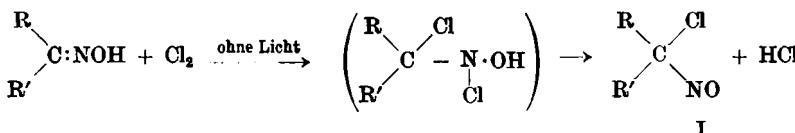
³⁾ Farblose, hygroskopische, schön kristallisierte Substanz, die nach dem Umkristallisieren aus Essigester bei 94–95° schmilzt und sich beim Aufbewahren allmählich zersetzt.

⁴⁾ Vergl. hierzu aber die Einwirkung von UV-Licht auf Lösungen des Oxims in 2*n* wäßriger HCl, J. Meisenheimer u. O. Dorner, Liebigs Ann. Chem. 502, 172 [1933].

Entstehen bei der Einwirkung von Stickstoffmonoxyd und Chlor auf Kohlenwasserstoffe wirklich Oxime bzw. deren Hydrochloride nach dem Schema⁵⁾)



so könnten diese mit überschüssigem Chlor sofort weiterreagieren zu geminalen Chlor-nitroso-Verbindungen (I):



Als faßbare Produkte entstehen so nur x-Chlor-x-nitroso-Verbindungen (I) und Chlorkohlenwasserstoffe – wie wir dies auch bei unseren Versuchen feststellen konnten²⁾ –, letztere durch übliche Chlorierung. Außerdem können sich auch höher chlorierte Kohlenwasserstoffe bilden.

Das primär entstehende Oxim lässt sich – unter Voraussetzung der Gültigkeit der Arbeitshypothese⁶⁾ – nur dann fassen, wenn es entweder sofort bei der Entstehung aus dem Reaktionsraum entfernt wird, oder wenn durch entsprechend geringere Zufuhr von Chlor dieses bereits für die Startreaktion weitgehend verbraucht wird. Letzteres erschien uns als der einfachere Weg.

1. Bildung von Bis-[nitroso-cyclohexan]

Bei abnehmendem Chlorgehalt des Begasungsgemisches nimmt bei der Einwirkung von Chlor, Stickstoffmonoxyd und UV-Licht auf Cyclohexan die Ausbeute an 1-Chlor-1-nitroso-cyclohexan ab, gleichzeitig entsteht als stickstoffhaltiges Hauptprodukt kein Cyclohexanon-oxim bzw. dessen Hydrochlorid⁷⁾, sondern eine neue, bisher unbekannte, farblose und schön kristallisierte Verbindung, der nach Elementaranalyse und Molekulargewichts-Bestimmung in Camphen die Summenformel C₁₂H₂₂O₂N₂ (II) zukommt. Sie schmilzt

⁵⁾ Vergl. hierzu auch M. A. Naylor u. A. W. Anderson, J. org. Chemistry 18, 115 [1953]; dort am Cyclohexan mit NOCl formuliert.

⁶⁾ Wie wir heute wissen, trifft dieses Schema der Bildung von I wahrscheinlich nicht, oder nur in beschränktem Maße zu. Über den Reaktionsmechanismus berichten wir in Kürze.

⁷⁾ M. A. Naylor u. A. W. Anderson, I. c.⁵⁾, hatten beim langsam Einleiten von NOCl in Cyclohexan bei -30° und unter Einwirkung von Licht Cyclohexanon-oxim-hydrochlorid erhalten, das sich kristallin abschied (Schmp. 70–88°). Zu demselben Ergebnis kamen Ch. Grundmann u. Mitarb. (Privatmitteil. vom 16. XI. 1954 an E. Müller).

bei 116.5–117° zu einem blaugrünen Öl, das, wenn es nicht weiter erhitzt wird, wieder farblos erstarrt und ohne wesentliche Erniedrigung erneut schmilzt, und geht bei längerem Erhitzen über den Schmelzpunkt in Cyclohexanon-oxim über. Erhitzt man die farblosen Lösungen in Äthanol, Eisessig, Propionitril, Toluol oder Phthalsäure-diäthylester (andere Lösungsmittel wurden nicht untersucht) auf Temperaturen über 70°, so färben sich die Lösungen mehr oder weniger stark blau; die Färbung verschwindet wieder beim Abkühlen. Auch hier führt längeres Erhitzen in geeigneten Lösungsmitteln zum Cyclohexanon-oxim. Von diesem unterscheidet sich die Verbindung eindeutig durch Schmelzpunkt, Kristallform, ihr reaktives Verhalten sowie durch ihr IR-Spektrum⁸⁾.

Für unsere neue Verbindung fanden wir in Camphen (Schmp. 50.2°) ein Mol.-Gew. 219 (ber. 226.2). In Campher (Schmp. 178.8°) erhielten wir Werte, die je nach der Dauer des Erhitzens zwischen 150 und 170 schwankten. Dabei verfärbten sich die Schmelzen über Blau nach Braun.

Für die Beurteilung der Natur der neuen Verbindung ist es ferner von Bedeutung, daß sie nach gelindem Erwärmen mit Phenol und konz. Schwefelsäure in charakteristischer Weise die Liebermannsche Nitroso-Reaktion gibt⁹⁾. Die Verbindung färbt auch Diphenylamin-Reagens blau¹⁰⁾. Cyclohexanon-oxim gibt diese Reaktionen nicht.

Es handelt sich bei der neuen Verbindung demnach zweifellos um eine Nitroso-Verbindung, nämlich das Bis-[nitroso-cyclohexan] (II)^{11, 11a)}. Sie gehört also einer schon längst bekannten Verbindungsklasse an, aber innerhalb dieser Klasse zu den seltenen Gliedern (nach Piloty¹²⁾ sog. „Bisnitrosyl-Verbindungen“), die die Nitroso-gruppe an einem primären oder sekundären C-Atom tragen und nach O. Piloty¹²⁾ „nur schwer oder gar nicht in monomolekulare Modifikationen gespalten werden können“.

Die Natur der Verbindung II wird weiterhin bestätigt durch eine Synthese aus *N*-Cyclohexyl-hydroxylamin¹³⁾ und Brom als Oxydationsmittel

⁸⁾ Für die Aufnahme der IR-Spektren sind wir Hrn. Dr. U. Schiedt vom Max-Planck-Institut für Biochemie, Tübingen, zu Dank verpflichtet.

⁹⁾ Houben-Weyl, Methoden der org. Chemie, 4. Aufl., Bd. II, S. 615 (Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1953); C. Liebermann, Ber. dtsch. chem. Ges. **8**, 152 [1870], **7**, 247, 287, 806, 1098 [1874].

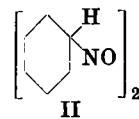
¹⁰⁾ Nitrosoverbb. reagieren wie auch andere Oxydationsmittel unter Blaufärbung mit einer Lösung von Diphenylamin in konz. Schwefelsäure. Vergl. hierzu z. B. H. Rheinboldt u. M. Dewald, Liebigs Ann. Chem. **455**, 305 [1927].

¹¹⁾ Auf die Bindungsverhältnisse der dimeren Nitroso-Verbindungen kommen wir demnächst an anderer Stelle zurück.

^{11a)} Während unserer Arbeit erhielten wir Kenntnis von Untersuchungen, die H. T. J. Chilton u. B. G. Gowenlock (J. chem. Soc. [London] **1953**, 3232; **1954**, 3174) durchgeführt haben. Diese erhielten bei der Gasphasenpyrolyse von Di-*iso*-propyl- und Di-*n*-butyl-quecksilber in Anwesenheit von NO wenig beständige Produkte, von denen sie annehmen, daß es sich um dimere Nitroso-Verbindungen handelt.

¹²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 3091 [1902]; vergl. E. Bamberger, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 3066 [1911].

¹³⁾ Dargestellt nach G. Vavon u. A. L. Berton, Bull. Soc. chim France [4] **87**, 301 [1925].



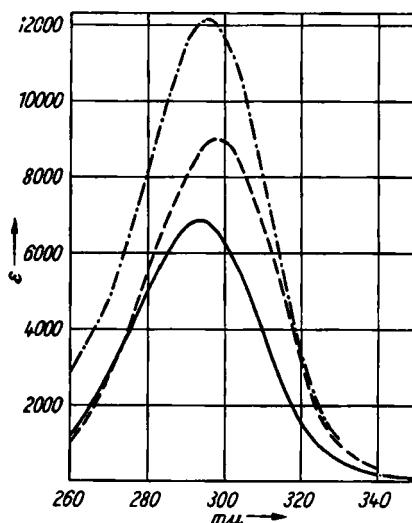
(Ausb. 57 % d.Th.), entspr. der Darstellung¹⁴⁾ der am längsten bekannten Bis-nitroso-Verbindung, dem Bis-[ω -nitroso-toluol]¹⁵⁾, ferner durch Vergleich der IR-Spektren¹⁶⁾ von II mit dem des Bis-[ω -nitroso-toluols] und dem des ebenfalls erstmalig dargestellten Bis-[4-nitroso-*n*-heptans].

Alle diese Verbindungen zeigen im IR-Spektrum eine charakteristische und sehr starke Bande (stärkste Bande des Spektrums) bei 8.3–8.6 μ , und zwar

| | |
|--|------------------|
| Bis-[nitroso-cyclohexan] (II) | bei 8.35 μ , |
| Bis-[ω -nitroso-toluol] (III) | bei 8.58 μ , |
| Bis-[4-nitroso- <i>n</i> -heptan] (IV) | bei 8.45 μ , |

dagegen fehlt die Bande bei 6.25–6.45 μ , die für monomere Nitroso-Verbindungen charakteristisch zu sein scheint¹⁷⁾.

Die UV-Absorption der Verbindungen liegt bei 294–298 m μ , bei ϵ -Werten von 6800–12 200 (Abbild. 1).



Abbild. 1. UV-Absorption von Bis-[nitroso-cyclohexan] (II), λ_{max} 294 m μ , $\epsilon = 6850$ (in Cyclohexan) —, Bis-[ω -nitroso-toluol] (III), λ_{max} 296 m μ , $\epsilon = 12200$ (in Chloroform) ···, Bis-[4-nitroso-*n*-heptan] (IV), λ_{max} 298 m μ , $\epsilon = 9000$ (in Cyclohexan) - - -

Um die besten Ausbeuten an Bis-[nitroso-cyclohexan] zu erhalten, variierten wir systematisch das Verhältnis Chlor zu Stickstoffmonoxid.

Beugt man Cyclohexan ($n_D^{20} 1.4262$) unter gleichzeitiger Belichtung mit einer Quecksilber-Hochdruckdampflampe S 81 (Quarzlampengesellschaft Hanau) bei Zimmertemperatur und unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit mit einem Gemisch von

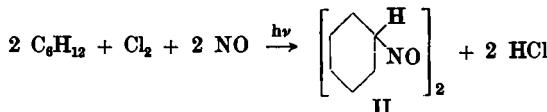
¹⁴⁾ C. Kjellin u. K. G. Kuylenstjerna, Ber. dtsch. chem. Ges. **30**, 1897 [1897].

¹⁵⁾ R. Behrend u. E. König, Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 1776 [1890]; Liebigs Ann. Chem. **268**, 210, 212 [1891].

¹⁶⁾ Die in den vorangegangenen und in dieser Mitteilung erwähnten IR-Spektren diskutieren wir in anderem Zusammenhang zu einem späteren Zeitpunkt.

¹⁷⁾ J. Jander u. R. N. Haszeldine, J. chem. Soc. [London] 1954, 915; Eugen Müller u. H. Metzger, Chem. Ber. **87**, 1282 [1954]; W. Lütke, Angew. Chem. **66**, 159 [1954]; J. Physique Radium **15**, 633 [1954].

Stickstoffmonoxyd und Chlor im Verhältnis 8:1, so erhält man unter unseren Versuchsbedingungen neben 15–20% 1-Chlor-1-nitroso-cyclohexan, chloriertem Cyclohexan und Cyclohexynitrat optimale Ausbeuten bis zu 60% d.Th. an Bis-[nitroso-cyclohexan] (II). Die Ausbeuten beziehen wir auch hier wieder auf eingesetztes Chlor als Radikalbildner¹⁸⁾, wobei wir für die Berechnung der Ausbeute an II folgende Bruttogleichung zugrunde legen:



Die maximalen Ausbeuten an II sind schon nach etwa 1–2 Stdn. Begasung und Belichtung erreicht. Mit Verlängerung der Reaktionszeit sinkt dann die Ausbeute an II etwas ab, während gleichzeitig die von 1-Chlor-1-nitroso-cyclohexan ansteigt. (Vergl. Tafel 1 im Versuchsteil.)

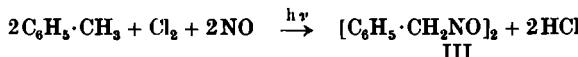
Temperaturen unter 0° (Gemisch Cyclohexan : Benzol = 7:3 Vol.-Teile) wirken sich auf die Ausbeuten beider Verbindungen ungünstig aus. Auch bei Zimmertemperatur führt die Verwendung des Benzol/Cyclohexan-Gemisches zu geringeren Ausbeuten (35%) an Bis-[nitroso-cyclohexan]. (Näheres im Versuchsteil, Tafel 2 und 3.)

2. Bildung von Bis-[ω -nitroso-toluol]

Wie wir in der I. Mitteil. berichteten, entsteht bei der Einwirkung von UV-Licht, Chlor und Stickstoffmonoxyd im Verhältnis $1/2:1$ auf Toluol über das Benzhydroxamsäurechlorid, das wir als solches nicht isolierten, Diphenylfuroxan. Aber auch beim Toluol gelingt es – wenn auch mit mäßigen Ausbeuten – bei Herabsetzung des Chlorgehalts des Begasungsgemisches die Bis-nitroso-Verbindung (III) zu isolieren.

Begast man nämlich Toluol (n_D^{20} 1.4960) einige Stunden bei Zimmertemperatur unter den üblichen Bedingungen und unter gleichzeitiger Einwirkung von UV-Licht mit einem Gemisch von 1 Vol. Stickstoffmonoxyd und $1/8$ Vol. Chlor, so erhält man die Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$, die nach ihrem chemischen Verhalten, ihrer Kristallform, dem Misch-Schmelzpunkt mit einem auf andere Weise hergestellten Präparat¹⁴⁾ und nach dem IR-Spektrum völlig identisch ist mit dem erstmals von R. Behrend und E. König¹⁵⁾ beschriebenen Bis-[ω -nitroso-toluol] (Bis-[nitrosyl-benzyl]) (III).

Unter unseren Versuchsbedingungen erhält man III aber nur in Ausbeuten von 2–3 % d.Th., bezogen auf eingesetztes Chlor als Radikalbildner und unter Zugrundelegung der Bruttogleichung:



Als weitere Reaktionsprodukte findet man neben Benzylchlorid eine Fraktion von Sdp.₁₂ 92–93° (n_D^{25} 1.5175), die Diphenylamin-Reagens blau färbt und nach der Elementaranalyse, dem IR-Spektrum (Nitrat-Bande bei 6.15μ) und den physikalischen Konstanten zur Hauptsache aus Benzylnitrat besteht (Sdp.₂₀ 106°¹⁶⁾; n_D^{25} 1.5180²⁰)).

¹⁸⁾ Die Berechnung der Ausbeute an Bis-[nitroso-cyclohexan] auf das Cyclohexan erübrigts sich hier, da der Verlust von Cyclohexan nur an einem kontinuierlichen Verfahren bestimmt werden könnte. Wir kommen darauf in Kürze zurück.

¹⁹⁾ J. U. Nef, Liebigs Ann. Chem. **309**, 171 [1899]; H. Brunner, Ber. dtsch. chem. Ges. **9**, 1745 [1876].

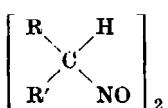
²⁰⁾ G. R. Lucas u. L. P. Hammett, J. Amer. chem. Soc. **64**, 1929 [1942].

Diphenylfuroxan kann nicht nachgewiesen werden. Im alkalischen Auszug des ursprünglichen Reaktionsgemisches findet sich weder Benzaldoxim noch Benzhydroxamsäure, wohl aber Benzoësäure.

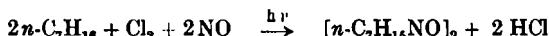
3. Bildung von Bis-[x-nitroso-heptan]

Läßt man Chlor und Stickstoffmonoxyd im Verhältnis 1:8 unter gleichzeitigem Belichten mit einer UV-Lampe auf *n*-Heptan einwirken, so erhält man eine blaugefärbte Lösung, die kein Heptanon-oxim oder dessen Hydrochlorid enthält. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Destillieren des Rückstandes bei 15 Torr und Badtemperaturen bis zu 130° dagegen erhält man eine Flüssigkeit, die sich aus etwa gleichen Teilen Heptanon-(x)-oxim und einem Gemisch von x-Chlor-x-nitroso-*n*-heptan, chloriertem Heptan und *n*-Heptyl-x-nitrat zusammensetzt. Das Heptanon-(x)-oxim ist als solches durch Analyse, Siedepunkt, Brechungsindex, Oxim-Test mit Chlor²¹), Geruch und Löslichkeit in verdünnten Mineralsäuren²¹) zu erkennen. Destilliert man dagegen den Rückstand bei etwa 0.5 Torr unter Vermeidung von hohen Badtemperaturen, so erhält man unter anderem eine Fraktion, die zunächst bei 85.-95° übergeht, bei erneuter Destillation dagegen schon bei 65.-70°/0.9 Torr und dann zur Hauptsache aus Heptanon-(x)-oxim besteht. Beim Aufarbeiten des Ansatzes muß also eine Veränderung eines Reaktionsproduktes stattfinden. Läßt man nun einen Teil des ursprünglichen Reaktionsgemisches an der Luft abdunsten, und verfolgt das IR-Spektrum des zurückgebliebenen Öles, so findet man neben einer starken Bande bei 6.18 μ, die dem Heptylnitrat zuzuordnen ist, die sehr starke und für unsere Bis-nitroso-Verbindungen charakteristische Bande bei 8.45 μ, aber keine Andeutung für das Vorhandensein von Oxim.

Wie besondere Versuche gezeigt haben und z.Tl. schon bekannt ist²²), können prim. und sek. Bis-nitroso-Verbindungen durch Wärmebehandlung verhältnismäßig leicht in die entsprechenden Oxime übergeführt werden. Man darf daher unter Berücksichtigung der oben wiedergegebenen Befunde wohl



mit erheblicher Sicherheit annehmen, daß auch bei der Reaktion von *n*-Heptan mit Chlor, Stickstoffmonoxyd (1:8) und UV-Licht eine Bis-nitroso-Verbindung vom Typus der nebenstehenden Formel gebildet wird, und zwar in Ausbeuten von 30-35% d.Th., bezogen auf eingesetztes Chlor als Radikalbildner und unter Zugrundelegung der Reaktionsgleichung:



Zur Sicherung unseres Befundes haben wir das bisher unbekannte Bis-[4-nitroso-*n*-heptan] (IV) durch Einwirkung von Brom auf eine salzaure währ. Lösung von *N*-Heptyl-hydroxylamin-(4)²³) dargestellt.

²¹⁾ Heptanon-oxim löst sich gut in verd. Mineralsäure, sehr schlecht dagegen in 2*n* NaOH.

²²⁾ Z. B. R. Behrend u. E. König, Liebigs Ann. Chem. 263, 210 [1891], beim Bis-[ω-nitroso-toluol]; C. S. Coe u. T. F. Doumani, J. Amer. chem. Soc. 70, 1517 [1948] beim Bis-[nitroso-methan].

²³⁾ G. Vavon u. M. Krajcovic, Bull. Soc. chim. France [4] 48, 233 [1928].

Die neue farblose, kristalline und bei Zimmertemperatur beständige Verbindung schmilzt bei 49–50° zu einem farblosen Öl, das beim Abkühlen wieder erstarrt. Beim Erhitzen auf Temperaturen über 100° färbt sich die Schmelze zunächst blau, dann gelblich. Dabei erfolgt eine fast quantitative Umwandlung zu *n*-Heptanon-(4)-oxim. Die Verbindung kann bei 90–93% / 0.4 Torr ohne Zersetzung destilliert werden; sie ist leicht löslich in Chloroform und Benzol, weniger in Äther, Äthanol, Aceton, Essigester und Petroläther, praktisch unlöslich in Wasser, wäßrigen Mineralsäuren und Laugen. Aceton eignet sich zum Umkristallisieren. Nach kurzem Erwärmen mit Phenol und konz. Schwefelsäure zeigt IV in charakteristischer Weise die Liebermannsche Nitroso-Reaktion, auch färbt sie Diphenylamin-Reagens blau. Das IR-Spektrum von IV weist die charakteristische sehr starke Bande bei 8.45 μ auf. Dies sind alles Eigenschaften, die auch unser prim. Reaktionsgemisch zukommen und somit für das Vorhandensein von Bis-[*x*-nitroso-*n*-heptan] sprechen. Allerdings ist die Liebermannsche Nitroso-Reaktion und die Oxydation von Diphenylamin-Reagens allein in diesem Falle nicht charakteristisch für das Vorliegen einer Bis-nitroso-Verbindung, da auch das in unserem Reaktionsgemisch vorhandene Heptyl-*x*-nitrat diese Reaktionen gibt, was aber im Hinblick auf die übrigen Befunde die Sicherheit unseres Schlusses nicht beeinträchtigt.

Zusammenfassend ergibt sich aus der vorliegenden und den bereits erschienenen beiden Mitteilungen über die Nitroso-Verbindungen, daß bei der Einwirkung von Stickstoffmonoxid und Chlor im Vol.-Verhältnis 2:1 und unter gleichzeitiger Bestrahlung mit UV-Licht aus Cyclohexan, *n*-Heptan und Toluol geminale Chlor-nitroso-Verbindungen als stickstoffhaltige Hauptprodukte bzw. beim Toluol über eine solche Verbindung letztlich Diphenylfuran entstehen²⁾. Dagegen kann man durch Herabsetzung des Chlorgehalts im Begasungsgemisch Bis-nitroso-Verbindungen erhalten, die im Falle der gesättigten Kohlenwasserstoffe zum Hauptprodukt der Reaktion gemacht werden können. Als Nebenprodukte finden sich chlorierte Kohlenwasserstoffe, Nitrate und im Fall des Cyclohexans und *n*-Heptans außerdem geminale Chlor-nitroso-Verbindungen.

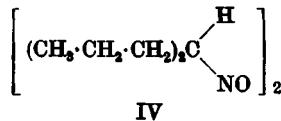
Da die Bis-nitroso-Verbindungen sich leicht und mit sehr guten Ausbeuten durch Erwärmung in die entsprechenden Oxime verwandeln lassen und da auch die als Nebenprodukte entstehenden geminalen Chlor-nitroso-Verbindungen auf einfache Weise zu den Oximen reduziert werden können¹⁾, ist hier ein neuer Weg gefunden, aus alicyclischen und acyclischen Kohlenwasserstoffen durch Nitrosierung zu den Oximen zu gelangen. Das Verfahren wurde zum Patent angemeldet.

Über den Mechanismus unserer Reaktion – zweifellos eine Radikalreaktion – berichten wir in Kürze. Weitere Untersuchungen an anderen als den hier genannten Kohlenwasserstoffen sind im Gange.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemie, insbesondere Hrn. Prof. Dr. Dr. h.c. Dr. e.h. O. Bayer, sowie der Badischen Anilin- & Soda-fabrik AG. und ihrem Leiter der Forschung, Hrn. Prof. Dr. Dr. h.c. Dr. e.h. W. Reppe, sind wir für die Unterstützung unserer Forschungsarbeiten sehr dankbar. Hrn. Prof. Dr. W. Hückel danken wir für die Gastfreundschaft in seinem Institut.

Beschreibung der Versuche

Die Untersuchungen über die Einwirkung von Chlor, Stickstoffmonoxid und UV-Licht auf Cyclohexan, Toluol und *n*-Heptan werden mit Hilfe der von uns in der I. Mitteil.²⁾ beschriebenen Anordnung durchgeführt.



**A. Einwirkung von Chlor, Stickstoffmonoxyd (1/8:1) und UV-Licht
auf Kohlenwasserstoffe**

1. Cyclohexan

300 ccm Cyclohexan (n_D^2 1.4262) werden bei 15–20° mit 0.17 l/Stde. Chlor und 1.40 l/Stde. Stickstoffmonoxyd begast und gleichzeitig belichtet. Nach 5 Stdn. wird die Reaktion abgebrochen, 30 Min. Stickstoff durchgeleitet, das Reaktionsgemisch mit 2nNaOH gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Danach wird die Ausbeute an 1-Chlor-1-nitroso-cyclohexan photometrisch zu 0.70 g = 20% d.Th. (bez. auf $\frac{3}{2}$ Cl₂) bestimmt. Aus der nach Abdestillieren des Lösungsmittels bei verminderter Druck zurückbleibenden „Blauen Flüssigkeit“ kristallisieren im Eisschrank etwa 2.0 g einer farblosen Substanz II, die abgesaugt wird und die, mit wenig kaltem Aceton gewaschen, bei 115–116° schmilzt. Nach Entfernung des Acetons werden aus der Mutterlauge durch fraktionierte Destillation 1.50 g „Blaue Flüssigkeit“ (Frakt. a) vom Sdp.₁₅ 40–67°, n_D^2 1.4674, und 0.50 g einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp.₁₅ 70–72°, n_D^2 1.4610, gewonnen (Frakt. b). Der Destillationsrückstand erstarrt zu einer braunen Kristallmasse, die nach dem Abpressen auf Ton fast farblos ist, bei 110–112° schmilzt und mit der zuerst abgesaugten farblosen Substanz II identisch ist. Gesamtausbeute an krist. Bis-[nitroso-cyclohexan] (II) 4.60 g = 60% d.Th. (bez. auf 1 Mol. Cl₂).

Die vereinigten Mengen der festen Verbindung II sind nach ein- oder zweimaligem Umkristallisieren aus Aceton analysenrein. Die Verbindung ist leicht löslich in Benzol, Chloroform und Essigester, weniger in Äther, Petroläther, Cyclohexan, Alkohol und Aceton, nahezu unlöslich in Wasser, verd. Mineralsäuren und Laugen. Schmp. 116.5–117° unter Blau-Grünfärbung. Die Schmelze erstarrt farblos und schmilzt erneut ohne wesentliche Änderung des Schmelzpunkts. Nach längerem Erwärmen auf 120° färbt sich die anfangs blaue Schmelze braun und schmilzt nach dem Erstarren schon bei etwa 70°. Durch diese thermische Behandlung erhält man in Ausbeuten von über 85% das Cyclohexanon-oxim.

$C_{12}H_{22}O_2N_2$ (226.2) Ber. C 63.69 H 9.79 N 12.38
Gef. C 63.8 H 9.8 N 12.4 Mol.-Gew. 219*)

*) Bestimmt in Camphen (Schmp. 50.2°): Farblose Schmelze. Bei der Mol.-Gew.-Best. in Campher (Schmp. 178.8°) färbt sich die Schmelze grünlich und später braun; Gef. Mol.-Gew. 149 und 164.

Die Verbindung färbt Diphenylamin/Schwefelsäure blau und gibt nach gelindem Erwärmern ihrer Lösung in Phenol mit konz. Schwefelsäure die Liebermannsche Nitroso-Reaktion.

Destilliert man 408 mg Bis-[nitroso-cyclohexan] (II) i. Vak., so sublimieren bei 12 Torr schon aus der festen Substanz, dann auch aus der Schmelze, farblose Nadeln vom Schmp. 111–113° (unter Grün-Blaufärbung). Mit dem Ausgangsmaterial erfolgt keine Erniedrigung. Ausb. 330 mg (81% d.Th.). Im Destillierkolben bleiben etwa 60 mg eines braunen harzigen Rückstandes.

Bei weiteren Ansätzen bei Zimmertemp. und bei –10° haben wir die Ausbeuten an II und 1-Chlor-1-nitroso-cyclohexan z.Tl. von Stunde zu Stunde bestimmt.

Die Bestimmung der Ausbeuten an 1-Chlor-1-nitroso-cyclohexan erfolgt dabei photometrisch. Zur ungefähren Bestimmung der Ausbeuten an Bis-[nitroso-cyclohexan] werden von Stunde zu Stunde je 10 ccm der Reaktionslösung abgelassen, mit 2nNaOH und dest. Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und ein bestimmtes Volumen dieser Lösung auf einem flachen Uhrglas an der Luft abgedunstet. (Dabei verflüchtigt sich auch – infolge seines hohen Dampfdrückes – das 1-Chlor-1-nitroso-cyclohexan.) Das zurückbleibende farblose, fast trockene Bis-[nitroso-cyclohexan] wird auf Ton abgepreßt und ausgewogen. Der Schmelzpunkt des so gewonnenen Präparates liegt in keinem Fall mehr als 6° unter dem der reinen Verbindung.

Beispiel: 300 ccm Cyclohexan, behandelt mit 0.17 l/Stde. Chlor und 1.40 l/Stde. Stickstoffmonoxyd unter Belichtung bei Zimmertemperatur:

Tafel 1.

| 1 Stde. | 2 Stdn. | 3 Stdn. | 4 Stdn. | 5 Stdn. |
|-----------------|---------|---------|---------|--|
| 53 | 55 | 53 | 50 | 48% d.Th. II |
| nicht meßbar | 11 | 16 | 18 | 26% d.Th. 1-Chlor- 1-nitroso-cyclohexan |

In anderen Ansätzen erhält man Ausbeuten von 50–60% d.Th. an Bis-[nitroso-cyclohexan] und 15–20% d.Th. 1-Chlor-1-nitroso-cyclohexan.

Bei Versuchen, die bei Temp. unter +5° ausgeführt wurden, gelangte zur Herabsetzung des Erstarrungspunktes des Cyclohexans ein Gemisch von 7 Vol.-Tln. Cyclohexan und 3 Vol.-Tln. Benzol (thiophenfrei) zur Anwendung. Das Reaktionsgefäß wurde dadurch gekühlt, daß durch die Kühlsschlange der Begasungsapparatur über einen Thermostaten gekühltes Methanol geleitet wurde. Zunächst untersuchten wir den Einfluß des Benzols auf die Reaktion bei Zimmertemperatur: Die Einwirkung von 0.17 l/Stde. Chlor und 1.4 l/Stde. Stickstoffmonoxid auf 300 ccm eines Gemisches von 90 ccm Benzol und 210 ccm Cyclohexan bei 18° und unter Belichtung führt zu folgendem Ergebnis:

Tafel 2.

| 1 Stde. | 2 Stdn. | 3 Stdn. | 4 Stdn. | 5 Stdn. |
|-----------------|---------|---------|---------|--|
| 32 | 36 | 37 | 35 | 33% d.Th. II |
| nicht meßbar | 15 | 17 | 19 | 23% d.Th. 1-Chlor-1- nitroso-cyclohexan |

Bei –10° dagegen werden folgende Ausbeuten erhalten:

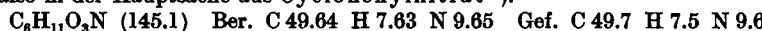
Tafel 3.

| 1 Stde. | 2 Stdn. | 3 Stdn. | 4 Stdn. | 5 Stdn. |
|-----------------|---------|---------|---------|--|
| 18 | 21 | 21 | 19 | 17% d.Th. II |
| nicht meßbar | 6 | 7 | 7 | 8% d.Th. 1-Chlor-1-nitro- so-cyclohexan |

Faktion a: 4.50 g der abdestillierten „Blauen Flüssigkeit“ vom Sdp.₁₅ 40–67° (aus 3 Ansätzen), die nach der photometrischen Bestimmung 2.05 g = 0.014 Mol 1-Chlor-1-nitroso-cyclohexan enthalten, werden in 20 ccm Essigsäure-äthylester gelöst und mit PtO₂ als Katalysator hydriert¹⁾. Nach Aufnahme von 0.015 Mol Wasserstoff wird vom Katalysator abfiltriert, die Lösung mit 2n H₂SO₄ und anschließend mit 2n NaOH ausgeschüttelt. Die wäsr. Lösungen werden vereinigt, neutralisiert und erschöpfend ausgeäthert. Nach Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt eine gelbliche Kristallmasse zurück, die auf Ton abgepreßt wird. Ausb. 1.26 g = 80% d.Th. Cyclohexanonoxim vom Schmp. 86–88°, nach einmaligem Umkristallisieren aus Petroläther Schmp. 88 bis 89°. Mit einem auf anderem Wege hergestellten Vergleichspräparat trat keine Schmelzpunkts-Erniedrigung ein. Der Oximtest mit Chlor¹⁾ ist positiv. Aus der verbliebenen Essigesterlösung werden nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels durch Destillation 2.20 g chloriertes Cyclohexan vom Sdp.₁₅ 40–68° erhalten.

Analyse einer Mittelfaktion Sdp.₁₅ 55°, n_D²⁰ 1.4687:
Gef. C 56.5 H 8.5 Cl 33.1

Fraktion b: Die Flüssigkeit vom Sdp.₁₆ 70–72°, n_D^{20} 1.4610, färbt Diphenylamin/Schwefelsäure-Reagens blau, reagiert mit konz. Schwefelsäure unter Braunfärbung und Gasentwicklung und zeigt danach die „Eisenvitriolreaktion“ auf Salpetersäure. Sie besteht also in der Hauptsache aus Cyclohexylnitrat²⁴⁾.



Die abdestillierten flüssigen Reaktionsprodukte bestehen also nach dem photometrisch bestimmten Gehalt der ursprünglichen Reaktionslösung und den chem. Befunden zu etwa gleichen Teilen aus 1-Chlor-1-nitroso-cyclohexan, chloriertem Cyclohexan und Cyclohexylnitrat. Im alkal. Auszug des ursprünglichen Reaktionsgemisches lässt sich kein Oxim nachweisen.

2. Toluol

300 ccm Toluol (n_D^{20} 1.4960) werden bei 15–20° mit 0.17 l/Stde. Chlor und 1.40 l/Stde. Stickstoffmonoxyd begast und gleichzeitig belichtet. Nach 5 Stdn. wird die Reaktion abgebrochen, Stickstoff durch das Reaktionsgemisch geleitet und die blutrote Lösung gründlich mit 2n NaOH gewaschen und getrocknet. Von der nunmehr schwach gelb gefärbten Lösung hinterbleiben nach Abziehen des überschüssigen Toluols bei 50°/90 Torr 3.0 g einer gelblichen Flüssigkeit, die man zunächst bei 40–50°/3 Torr z.Tl. abdestilliert. Aus dem Rückstand kristallisiert nach dem Anspritzen mit Äthanol und Anreiben im Eisschrank nach und nach 0.14 g farbloser Prismen aus (Schmp. 114° unter Zersetzung). Die Substanz ist nach einmaligem Umkristallisieren aus Aceton analysenrein und schmilzt unt. Zers. bei 120–120.5°. Ausb. 2% d.Th. Bis-[ω -nitroso-toluol] (III), bezogen auf 1 Cl₂.



Gef. C 69.4 H 5.83 N 11.5 Mol.-Gew. 204*)

*) In Camphen (Schmp. 50.2°): Da die Substanz in Camphen erst beim vorsichtigen Erwärmen löslich ist und dabei unter schnell vorübergehender Blaufärbung schon gelinde Zersetzung eintritt, sind die gefundenen Werte etwas zu niedrig. Gef. 204, ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ 242.3.

Die Verbindung zeigt in charakteristischer Weise die Liebermannsche Nitroso-Reaktion und färbt Diphenylamin/Schwefelsäure blau.

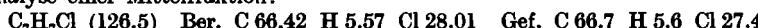
III ist nach Schmelzpunkt, Mischprobe, Kristallform, Verhalten gegen Lösungsmittel und Reagenzien sowie IR-Spektrum (Bande bei 8.58 μ) völlig identisch mit auf anderem, bekanntem Wege²⁵⁾ hergestelltem Bis-[ω -nitroso-toluol]. Mit Benzaldoxim²⁶⁾ (Schmp. 128°) dagegen erfolgt eine Schmelzpunkts-Erniedrigung von etwa 20°. Mit Diphenylfuroxan²⁷⁾ (Schmp. 114–115°) ist keine deutliche Erniedrigung zu beobachten; durch Analyse, chem. Reaktionen und IR-Spektren ist aber die Verschiedenheit beider Verbindungen gesichert.

Die flüssigen Reaktionsprodukte werden vereinigt, das zugesetzte Äthanol abdestilliert, der Rückstand fraktioniert. Dabei werden folgende Fraktionen erhalten:

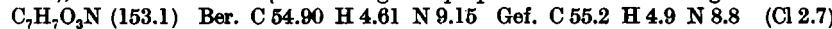
- a) 0.95 g, Sdp.₁₆ 60–70° b) 1.18 g, Sdp.₁₆ 94–96° c) 0.65 g, harziger Rückstand

Fraktion a) reagiert in alkoholischer, mit Salpetersäure angesäuerten Lösung schon in der Kälte mit Silbernitrat unter Abscheidung von Silberchlorid und besteht nach der Analyse hauptsächlich aus Benzylchlorid.

Analyse einer Mittelfraktion:



Fraktion b) färbt Diphenylamin/Schwefelsäure-Reagens blau, reagiert mit konz. Schwefelsäure unter Gasentwicklung und zeigt danach die „Eisenvitriolreaktion“ auf Salpetersäure. Diese Fraktion besteht in der Hauptsache aus Benzylnitrat¹⁹⁾ neben wenig chlorierten Produkten; n_D^{20} 1.5187, n_D^{25} 1.5175; Lit.: Sdp.₂₀ 106° (Nef¹⁹), n_D^{20} 1.5180²⁰), IR-Bande bei 6.15 μ . Ein Vergleichspräparat weist dieselben Eigenschaften auf.



²⁴⁾ Vergl. F. Fichter u. A. Petrovich, Helv. chim. Acta 24, 253 [1941]; Sdp.₁₉ 70 bis 72°; Ch. Grundmann u. H. Haldenwanger, Angew. Chem. 62, 556 [1950]; Sdp.₂₁ 88°, n_D^{20} 1.4600.

²⁵⁾ I. c.¹⁴); aus Aceton umkristallisiert Schmp. 120–121° (Zers.).

²⁶⁾ E. Beckmann, Liebigs Ann. Chem. 365, 202 [1909].

Der alkalische Auszug der ursprünglichen Reaktionslösung wird schwach angesäuert, mehrfach ausgeäthert, der Äther getrocknet und abdestilliert. Als Rückstand werden 0.15 g schwach gelbliche Kristalle vom Schmp. 115° erhalten, die keinen Stickstoff enthalten und durch ihre Löslichkeit in Natronlauge und die Mischprobe mit Benzoesäure identifiziert wurden. Benzhydrosäure und Benzaldoxim lassen sich nicht nachweisen.

Bei einem anderen Ansatz bestimmten wir die Ausbeute an III in gewissen Zeitabständen durch Abduisten aliquoten Teiles der Reaktionsmischung auf einem Uhrglas. Dabei wurde nach 1 Stde. die maximale Ausbeute von 3% d.Th. erhalten. Sie sank dann ab auf 1.5% nach 5 Stdn., wobei wir betonen möchten, daß die Angaben infolge der geringen Substanzmengen, die zur Auswaage gelangten, keine allzu große Genauigkeit für sich in Anspruch nehmen.

3. *n*-Heptan

300 ccm *n*-Heptan (n_D^{20} 1.3882) werden bei 20° mit 0.17 l/Stde. Chlor und 1.40 l/Stde. Stickstoffmonoxid begast und gleichzeitig mit UV-Licht belichtet. Nach 5 Stdn. wird die Reaktion abgebrochen, 30 Min. Stickstoff durchgeleitet und das grünblaue Reaktionsgemisch zunächst mit 2*n* NaOH, dann mit 2*n* HCl ausgeschüttelt. In beiden wässr. Auszügen läßt sich kein Oxim nachweisen. Die photometrisch bestimmte Ausbeute an *x*-Chlor-*x*-nitroso-heptan beträgt 20% d.Th., bezogen auf eingesetztes Chlor. 20 ccm der getrockneten blauen Reaktionslösung werden auf einem Uhrglas bei Zimmertemperatur abgedunstet. Der ölige Rückstand zeigt die Liebermannsche Nitroso-Reaktion etwas grünblau, der Oximtest mit Chlor ist negativ. Das IR-Spektrum dieses Rückstandes weist die charakteristische Bande des Bis-[nitroso-heptans] bei 8.45 μ und eine Bande bei 6.18 μ auf, letztere ist einem Nitrat zuzuordnen. Die Oximbande bei 6.05 μ ist nicht vorhanden.

Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man aus dem restlichen Ansatz folgende Fraktionen:

- a) Sdp.₁₅ 46–70°, 1.90 g, n_D^{20} 1.4326, blau
- b) Sdp.₁₅ 80–110°, 4.22 g, farblos (Heizbadtemp. 120–130°)
- c) 0.60 g, harziger, dunkler Rückstand.

Faktion a): 5.50 g „Blauer Flüssigkeit“ (aus 3 Ansätzen), enthaltend 2.00 g = 0.0123 Mol *x*-Chlornitroso-*n*-heptan, werden in Essigester mit Platinoxyd katalytisch hydriert (vergl. II. Mitteil.). Nach Aufnahme von 0.0125 Mol Wasserstoff wird vom Katalysator abfiltriert und die Lösung mit 4*n* H₂SO₄ ausgeschüttelt. Das beim Neutralisieren dieses Auszugs sich abscheidende Öl wird in Äther aufgenommen und die wässr. Phase nachgeäthert. Nach dem Trocknen und Abziehen des Lösungsmittels erhält man 1.10 g Heptanon-(*x*)-oxim vom Sdp.₁₅ 95–96°; n_D^{20} 1.4497. Der Oximtest mit Chlor ist positiv.

Die Essigester-Phase wird getrocknet, der Ester abgezogen. Aus dem Rückstand werden durch Destillation 3.45 g chlorierten *n*-Heptans erhalten, Sdp.₁₅ 45–70°.

Analyse einer Mittelfraktion, Sdp.₁₅ 50°, n_D^{20} 1.4249:

C₇H₁₅Cl (134.6) Ber. C 62.44 H 11.23 Cl 26.33 Gef. C 62.4 H 11.1 Cl 25.8 N<0.5

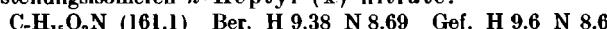
Faktion b) wird mehrmals mit 4*n* H₂SO₄ ausgeschüttelt. Der saure Auszug wird neutralisiert, das sich abscheidende Öl in Äther aufgenommen. Nach Trocknen und Abziehen des Äthers geht der Rückstand konstant bei Sdp.₁₅ 96–98° über, n_D^{20} 1.4499. Diese farblose Flüssigkeit erweist sich nach Siedepunkt, Brechungsindex, Oximtest mit Chlor, Analyse und Geruch als ein Gemisch der stellungsisomeren *n*-Heptanon-(*x*)-oxime.

C₇H₁₅ON (129.1) Ber. N 10.84 Gef. N 10.6

Ausb. 2.93 g Oxim, entspr. der Bildung von 32% d.Th. Bis-[*x*-nitroso-*n*-heptan] als primäres Reaktionsprodukt, bezogen auf eingesetztes Chlor als Radikalbildner. Bei einem anderen analogen Ansatz betrug die Ausbeute 35% der Theorie.

Die nach dem Ausschütteln der Fraktion b mit 2*n* H₂SO₄ verbleibende Flüssigkeit wird in Äther gelöst und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels werden 0.80 g einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp.₁₅ 102–107° erhalten, n_D^{20}

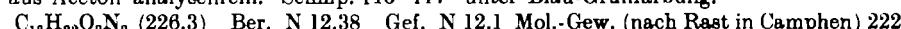
1.4405, die Diphenylamin/Schwefelsäure-Reagens intensiv blau färbt, mit konz. Schwefelsäure unter Gasentwicklung und Braunfärbung reagiert und danach die „Eisenvitriolreaktion“ auf Salpetersäure zeigt. Diese Befunde sowie die Analysen sprechen für ein Gemisch derstellungsisomeren *n*-Heptyl-(x)-nitrate.



B. Bis-nitroso-Verbindungen aus *N*-Cycloalkyl- und *N*-Alkyl-hydroxylaminen und Brom

1. Bis-[nitroso-cyclohexan] (II)

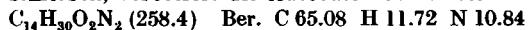
1.15 g *N*-Cyclohexyl-hydroxylamin, dargestellt nach G. Vavon und A. L. Berton²³) werden in wenig 2*n*HCl gelöst und die Lösung unter heftigem Rühren solange mit Bromwasser versetzt, bis sie gerade die Bromfarbe annimmt. Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt und auf Ton abgepreßt, die wäßr. Mutterlauge 5 mal ausgeäthert, die äther. Lösung mit Calciumchlorid getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand auf Ton abgepreßt. Gesamtausb. 0.64 g (57% d.Th.) Bis-[nitroso-cyclohexan] vom Schmp. 110–111°. Die Substanz ist nach einmaligem Umkristallisieren aus Aceton analysenrein. Schmp. 116–117° unter Blau-Grünfärbung.



Die Verbindung ist nach Schmelzpunkt, Mischprobe, Kristallform, Löslichkeit, chem. Reaktionen und IR-Spektrum (Bande bei 8.35 μ) völlig identisch mit dem durch Lichtreaktion gewonnenen Produkt II.

2. Bis-[4-nitroso-*n*-heptan] (IV)

2.45 g *N*-Heptyl-hydroxylamin-(4), dargestellt nach G. Vavon und M. Krajcovic²³), werden in 2*n*HCl gelöst. In diese Lösung läßt man unter starkem Rühren solange Bromwasser eintropfen, bis die Bromfarbe gerade bleibt. Dabei scheidet sich ein farbloser flockiger Niederschlag aus, der nach beendeter Reaktion abgesaugt und auf Ton abgepreßt wird. Schmp. 46–48°, nach einmaligem Umkristallisieren aus Aceton oder Destillation bei 90–93°/0.4 Torr (quantitativ) Schmp. 49–50°. Die Schmelze ist zunächst farblos, wird dann aber bei Temperaturen über 100° zunächst blau und schließlich gelb. Bei raschem Abkühlen der blaugefärbten Schmelze erstarrt diese wieder farblos. Ausb. 1.93 g (80% d.Th.); das Aufarbeiten der Mutterlauge, wie unter B 1 beschrieben, verbessert die Ausbeute nur unwesentlich.

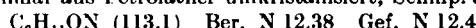


Die Verbindung IV gibt in charakteristischer Weise die Liebermannsche Nitroso-Reaktion und färbt Diphenylamin-Reagens blau. Das *N*-Heptyl-hydroxylamin-(4) (Schmp. 47–48°) gibt diese Reaktionen nicht. Ein Gemisch von gleichen Teilen IV und *N*-Heptyl-hydroxylamin-(4) zeigt eine Erniedrigung von 13°. Beide Verbindungen unterscheiden sich auch eindeutig durch ihre Löslichkeit und durch ihr IR-Spektrum: IV zeigt die charakteristische „Bis-nitroso-Bande“ bei 8.45 μ.

C. Umwandlung von Bis-nitroso-Verbindungen in Oxime

1. Cyclohexanon-oxim

a) ohne Lösungsmittel: 1.30 g Bis-[nitroso-cyclohexan] (II) werden in einem Säbelkolben solange auf 120° erhitzt, bis die anfangs grünblaue Schmelze braun geworden ist (10 Min.). Nun legt man ein Vakuum von 15 Torr an, dabei gehen bei 102–105° 1.11 g einer farblosen, schnell erstarrenden Substanz über, die nach Misch-Schmelzpunkt und Oximtest mit Chlor reines Cyclohexanon-oxim darstellt. Schmp. 89–90°. Ausb. 86% der Theorie. Einmal aus Petroläther umkristallisiert, Schmp. 91.5–92.5°.

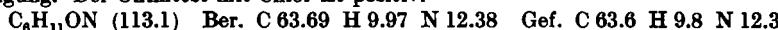


Im Kolben bleiben etwa 0.2 g dunkler harziger Rückstand.

b) in Äthanol: 10 g II werden in Äthanol gelöst und solange unter Rückfluß gekocht, bis die in der Wärme zuerst auftretende blaugrüne Färbung verschwunden ist. Die Lösung wird in Äther aufgenommen, der Alkohol mit wenig Wasser ausgewaschen und das

Lösungsmittel nach dem Trocknen mit Calciumchlorid (das auch den restlichen Alkohol entfernt) abdestilliert. Das aus dem Rückstand kristallisierende, schwach rosa gefärbte Cyclohexanon-oxim wird auf Ton abgepreßt. Ausb. 8.0 g (80% d.Th.), Schmp. 84–85°.

Nach einmaligem Umkristallisieren aus Petroläther Schmp. 88–89°. Mit einem auf anderem Wege hergestellten Cyclohexanon-oxim erfolgt keine Schmelzpunkts-Erniedrigung. Der Oximtest mit Chlor ist positiv.



c) in Eisessig: 2.21 g II werden in Eisessig gelöst und solange unter Rückfluß gekocht, bis die zuerst grünblaue Lösung eine gelbbraune Färbung annimmt. Nach Zugabe von Wasser wird erschöpfend ausgeäthert, die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und das Solvens abdestilliert. Der feste gelbbraune Rückstand wird auf Ton abgepreßt. Ausb. 1.20 g (54% d.Th.). Schmp. 81–82°, nach dem Umkristallisieren aus Petroläther Schmp. 89–90°. Mit Cyclohexanon-oxim erfolgt keine Schmelzpunkts-Erniedrigung, der Oximtest mit Chlor ist positiv.

d) in Phthalsäure-diäthylester: 1.00 g II werden in Phthalsäure-diäthylester gelöst und die Lösung auf dem siedenden Wasserbad solange erwärmt, bis die blaue Färbung verschwunden ist. Danach schüttelt man die Lösung mehrfach mit 2n NaOH aus, neutralisiert den alkalischen Auszug und äthert aus. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels wird der zurückbleibende Kristallbrei auf Ton abgepreßt. Ausb. 0.35 g (35% d.Th.); Schmp. 85–87°; mit Cyclohexanon-oxim erfolgt keine Schmelzpunkts-Erniedrigung, der Oximtest ist positiv.

e) Wasserdampfdestillation: Bei der Wasserdampfdestillation von 0.915 g II scheiden sich im Kühler gut anhaftende Kristalle ab. Schmp. 115–116.5° unter Blaufärbung.

Mit dem Ausgangsmaterial erfolgt keine Schmelzpunkts-Erniedrigung, Ausb. 0.19 g (21% der eingesetzten Menge II).

Aus dem Destillat werden durch Ausäthern 0.45 g farbloser Kristalle vom Schmp. 81 bis 85° gewonnen. Diese schmelzen nach einmaligem Umkristallisieren aus Petroläther bei 88–89°, mit Cyclohexanon-oxim erfolgt keine Schmelzpunkts-Erniedrigung, der Oximtest mit Chlor ist positiv. Ausb. an Oxim 49% d.Th., bezogen auf eingesetzte Menge II.

2. n-Heptanon-(4)-oxim

1.03 g Bis-[4-nitroso-n-heptan] (IV) werden in einem Destillierkolben solange auf 150° erhitzt bis die bei etwa 100° auftretende Blaufärbung verschwunden ist (wenige Minuten). Danach kühlte man das Heizbad etwas ab und destillierte bei 15 Torr. Auf diese Weise werden 1.01 g (97% d.Th.) n-Heptanon-(4)-oxim (Butyron-oxim) erhalten. Sdp.₁₈ 93–94°; n_D^{20} 1.4486 (Vergleichspräparat n_D^{20} 1.4482).

Eine Lösung der Substanz in Cyclohexan färbt sich beim Einleiten von trockenem Chlor blau.

