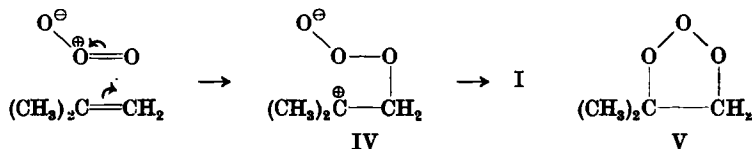


Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der Ozonspaltung und der Elektronentheorie kann man auch erreichen, wenn man an Stelle eines Vier-ring-Molozonids ein Zwischenprodukt mit einem fünfgliedrigen Ring fordert



(im Falle von Isobutylen V statt I). Die Stabilisierung des Zwitterions IV zu V erscheint eigentlich wahrscheinlicher als die zu I, und die Frage nach der „Richtung“ der Ozonaddition verliert in diesem Falle ihren Sinn. Leider ist eine experimentelle Unterscheidung dieser beiden Möglichkeiten schwierig. Unter diesen Umständen ist aber vielleicht die Feststellung nützlich, daß die von Criegee entwickelten Vorstellungen über die Ozonisierung auf jeden Fall nicht in Widerspruch zu den Ergebnissen der Wibautschen Arbeiten oder zur Markownikoffschen Regel stehen.

271. Eugen Müller, Dorla Fries, Horst Metzger: Über Nitrosoverbindungen, IV. Mitteil.¹⁾: Herstellung und Umwandlung weiterer cycloaliphatischer sek. Nitroso- und geminaler Chlor-nitroso-Verbindungen

[Aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Tübingen]
(Eingegangen am 7. September 1955)

Durch Oxydation der betr. *N*-Cycloalkyl-hydroxylamine erhält man Bis-[nitroso-cycloheptan], Bis-[nitroso-cyclooctan] und Bis-[1-nitroso-2-methyl-cyclohexan], die durch Erwärmen oder durch Behandeln mit Chlorwasserstoff oder oberflächenaktiven Substanzen praktisch quantitativ in die isomeren Ketoxime übergehen.

1-Chlor-1-nitroso-cyclopentan-, -cycloheptan- und -cyclooctan- sowie die Reduktion solcher alicyclischer Chlor-nitroso-Verbindungen zu Oximen mit verschiedenen Reduktionsmitteln werden beschrieben. Auf der Bildung von geminalen Chlor-nitroso-Verbindungen läßt sich ein Farbstest für Oxime aufbauen. Die Reaktionsmechanismen werden diskutiert.

1. Bis-nitroso-Verbindungen

Seit der Entdeckung der *C*-Nitroso-Verbindungen durch A. v. Baeyer²⁾ und V. Meyer³⁾ wurden neben einer großen Anzahl *tert.* aliphatischer und aromatischer Nitrosoverbindungen bis vor kurzem nur solche *prim.* und *sek.* Nitrosoverbindungen beschrieben, die außer der Nitrosogruppe noch negativierende Reste (Phenyl-, Chlor-, Nitro-Gruppen u. a. m.) tragen. Erst in jüng-

¹⁾ III. Mitteil.: Eugen Müller u. H. Metzger, Chem. Ber. 88, 165 [1955]; H. Metzger, Dissertat., Tübingen 1954.

²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 7, 1638 [1874].

³⁾ Liebigs Ann. Chem. 175, 88 [1875]; V. Meyer u. J. Locher, Liebigs Ann. Chem. 180, 133 [1876].

ster Zeit gelang es C. S. Coe und T. F. Doumani⁴⁾ sowie Eugen Müller und H. Metzger¹⁾, auf verschiedenen Wegen die folgenden stabilen, rein aliphatischen *prim.* und *sek.* dimeren Nitrosoverbindungen herzustellen und mit Sicherheit als solche zu identifizieren:

Bis-[nitroso-methan]⁴⁾

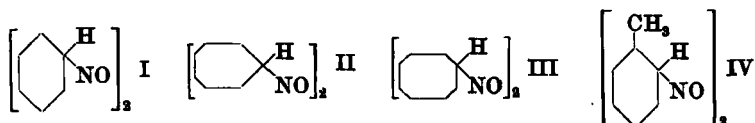
Bis-[nitroso-cyclohexan]¹⁾

Bis-[4-nitroso-*n*-heptan]¹⁾

Im Rahmen unserer Arbeiten über Nitrosoverbindungen gelang uns die Darstellung weiterer cycloaliphatischer *sek.*-Bis-nitroso-Verbindungen, über deren Herstellung und Eigenschaften im folgenden berichtet wird. Ferner haben wir einige Möglichkeiten zur Umwandlung *sek.* Bis-nitroso-Verbindungen in die entsprechenden Ketoxime untersucht, wobei wir uns größtenteils des leicht zugänglichen Bis-[nitroso-cyclohexans]⁵⁾ als Modellsubstanz bedienten.

a) Herstellung und Eigenschaften von Bis-[nitroso-cycloheptan] (II), Bis-[nitroso-cyclooctan] (III) und Bis-[1-nitroso-2-methyl-cyclohexan] (IV)

Analog einer Bildungsweise des Bis-[nitroso-cyclohexans] (I)¹⁾ erhält man durch Einwirkung von Bromwasser auf die salzsauren Lösungen der entsprechenden *N*-Cycloalkyl-hydroxylamine in guten Ausbeuten die in farblosen glänzenden Blättchen (aus Aceton) kristallisierenden Verbindungen II vom Schmp. 96–97° (Ausb. 40 % d. Th.), III vom Schmp. 58–59° (Ausb. 80 % d. Th.) und IV vom Schmp. 72.5–73.2° (Ausb. 50 % d. Th.).



Diese Verbindungen zeigen nach gelindem Erwärmen mit Phenol und konz. Schwefelsäure in charakteristischer Weise die Liebermannsche Nitrosoreaktion⁶⁾. II und III sind besonders in unreinem Zustand nicht allzu lange haltbar, sondern lagern sich je nach Reinheitsgrad im Laufe einiger Tage bis Monate in die Ketoxime um. IV lagert sich in unreinem Zustand innerhalb weniger Stunden quantitativ in das [2-Methyl-cyclohexanon-(1)]-oxim um; auf die Elementaranalyse mußten wir in diesem Falle daher verzichten. Analysen, Molekulargewicht sowie UV- (Abbild. 1) und IR-Absorption (charakteristische Banden bei 8.35 bzw. 8.45 μ .⁷⁾ von II, III und IV stehen mit der

⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. **70**, 1517 [1948]; vergl. auch H. T. J. Chilton, B. G. Gowenlock u. J. Trotman, Chem. and Ind. **1955**, 538.

⁵⁾ Dargestellt durch Einwirkung von NO, Cl₂ und UV-Licht auf Cyclohexan, vergl. I. c.¹⁾.

⁶⁾ Houben-Weyl, Methoden der org. Chemie, 4. Aufl., Bd. II, S. 615, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1953.

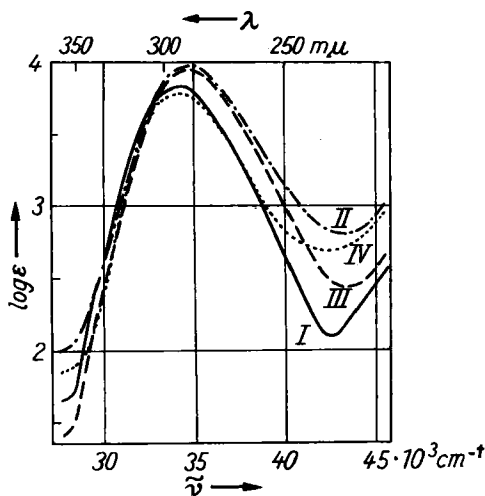
⁷⁾ Vergl. Eugen Müller u. H. Metzger, Chem. Ber. **88**, 168 [1955]; H. Metzger, Dissertat., Tübingen 1954; W. Lüttke, Angew. Chem. **67**, 235 [1955].

Hrn. Dr. E. Biekert vom Max-Planck-Institut für Biochemie, Tübingen, danken wir für die Aufnahme der IR-Spektren.

angenommenen Konstitution der neuen Verbindungen in voller Übereinstimmung. Unsere Annahme wird ferner gestützt durch das Verhalten von II, III und IV beim Erwärmen, wobei eine praktisch quantitative Umlagerung in die isomeren Ketoxime erfolgt (vergl. weiter unten).

Die Ausgangsstoffe, *N*-Cycloheptyl-hydroxylamin (Schmp. 92–93°) und *N*-Cyclooctyl-hydroxylamin (Schmp. 86–87°), erhält man in wechselnden Ausbeuten durch katalytische Hydrierung eines Gemisches der entsprechenden Ketone und Hydroxylamin-hydrochlorid in Wasser unter Verwendung von Platinosyd als Katalysator in Anlehnung an ein von G. Vavon und A. L. Berton⁸⁾ angegebenes Verfahren zur Darstellung von Alkyl-hydroxylaminen.

Versuche, auf dem beschriebenen Wege das schon bekannte Bis-[nitroso-methan] leichter zugänglich zu machen, schlugen fehl; es wurden lediglich Spuren einer Verbindung vom Schmp. 120–121° isoliert, die keine eindeutige Liebermann-Probe gaben. Auch die Oxydation des ebenfalls neuen *N*-Cyclopentyl-hydroxylamins (Schmp. 96–97°, aus Aceton) mit Brom führte nicht zur Bis-nitroso-Verbindung.



Abbild. 1. UV-Absorption von

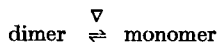
I in Cyclohexan (λ_{\max} 294 m μ , ϵ = 6850 ¹⁾)	—
II in Methanol (λ_{\max} 288 m μ , ϵ = 9400)	- - - -
III in Methanol (λ_{\max} 287 m μ , ϵ = 8620)	- · - · -
IV in Methanol (λ_{\max} 292 m μ , ϵ = 5950)	· · · · ·

b) Umwandlung von Bis-nitroso-Verbindungen in Oxime

E. Müller und H. Metzger haben in der III. Mitt. über Nitrosoverbindungen¹⁾ darauf hingewiesen, daß sich die von ihnen beschriebenen *sek.* Bis-nitroso-Verbindungen durch Erwärmen praktisch quantitativ in die Ketoxime umlagern lassen. Auch die obigen Bis-nitroso-Verbindungen II, III und IV lassen sich durch kurzes Erwärmen ihrer Schmelzen auf ca. 110° quantitativ in Cycloheptanon-oxim, Cyclooctanon-oxim bzw. [2-Methyl-cyclohexanon-(1)]-oxim überführen. Dabei färben sich die Schmelzen vorübergehend blau. Wie Versuche am Bis-[nitroso-cyclohexan] (I) gezeigt haben, kann diese Umlagerung zum Oxim auch durch Erhitzen der Bis-nitroso-Verbindung in Alkohol, Eisessig, Wasser, Phthalester oder geschmolzenem Cyclohexanon-oxim erfolgen.

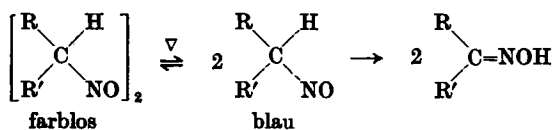
⁸⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **37**, 302 [1925]; dort wird auch das *N*-[2-Methyl-cyclohexyl-(1)]-hydroxylamin beschrieben.

In Übereinstimmung mit den Überlegungen verschiedener Autoren⁹⁾ möchten wir bei den Bis-nitroso-Verbindungen in Lösung und Schmelze ein temperaturabhängiges Gleichgewicht



annehmen. Dieses Gleichgewicht liegt bei den bisher von uns beschriebenen aliphatischen und cycloaliphatischen Bis-nitroso-Verbindungen bei Zimmertemperatur ganz auf der linken Seite, verschiebt sich aber bei Temperaturerhöhung nach rechts, wie dies aus der in der Wärme auftretenden Blaufärbung und den in Camphen bzw. Campher bestimmten unterschiedlichen Molekulargewichten des Bis-[nitroso-cyclohexans]¹⁾ hervorgeht.

Die im Gleichgewicht bei erhöhter Temperatur (ab etwa 70°) vorhandene monomere, blaue Form lagert sich in einer innermolekularen Redox-Reaktion¹⁰⁾ relativ langsam in das entsprechende Oxim um, wird also solange aus dem Gleichgewicht entfernt, bis schließlich die ganze dimere Verbindung in das Oxim verwandelt ist:



Daß die monomere Form einige Zeit beständig ist, erkennt man schon daran, daß überhaupt die blaue Färbung auftritt und daß die blaue Schmelze der Bis-nitroso-Verbindung beim raschen Abkühlen wieder farblos erstarrt, ohne daß sich die Substanz wesentlich verändert hat.

Dimere Bis-nitroso-Verbindungen sind in Lösung weniger beständig als in festem Zustand, und die Spaltung der dimeren Form in die monomere ist außer von der Temperatur auch vom Lösungsmittel abhängig¹¹⁾. Die Solvation muß daher einen gewissen lockernden Einfluß auf die Bindung der dimeren Molekel ausüben¹²⁾. Dieser Umstand sollte bei einer evtl. Klärung der Bindungsverhältnisse der Bis-nitroso-Verbindungen berücksichtigt werden.

⁹⁾ O. Piloty, Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 220, 456 [1898]; J. Schmidt, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 2324, 3728 [1902]; E. Bamberger, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 3086 [1911]; in neuester Zeit C. S. Coe u. T. F. Doumani, l. c.⁴⁾; H. T. J. Chilton u. B. G. Gowenlock, J. chem. Soc. [London] **1953**, 3236.

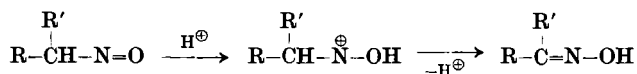
¹⁰⁾ Im chemischen Schrifttum wird die Umlagerung einer *prim.* oder *sek.* C-Nitroso-Verbindung zu dem entspr. Oxim üblicherweise als ein Fall von Tautomerie abgehandelt, sog. Nitroso-Isonitroso-Tautomerie. Da es sich hier aber nach bisherigen Kenntnissen um eine nur in einer Richtung verlaufende, irreversible Umlagerung einer relativ beständigen in eine noch beständigere Verbindung handelt, bei der gleichzeitig die Oxydationsstufen wechseln, möchten wir diese Umlagerung als eine innermolekulare Redox-Reaktion bezeichnen.

¹¹⁾ Vergl. a. O. Piloty u. H. Steinbock, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 3111 [1902]; E. Bamberger, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 3066 [1911]; H. T. J. Chilton u. B. G. Gowenlock, J. chem. Soc. [London] **1953**, 3236.

¹²⁾ Vergl. a. H. T. J. Chilton u. B. G. Gowenlock, l. c.¹¹⁾.

Es ist bekannt, daß *prim.* und *sek.* dimere Nitrosoverbindungen sich in saurem Medium zu Oximen umlagern¹³⁾. Leitet man in eine Lösung von Bis-[nitroso-cyclohexan] in Cyclohexan bis zur Sättigung trockenen Chlorwasserstoff ein und läßt die Lösung verschlossen bei Zimmertemperatur stehen, so scheiden sich nach etwa 2 Tagen praktisch quantitativ farblose Kristalle von Cyclohexanon-oxim-hydrochlorid ab, die auf übliche Weise in das freie Oxim übergeführt werden können. Analog verläuft die quantitative Umlagerung des Bis-[nitroso-cyclooctans] in Cyclooctanon-oxim durch Chlorwasserstoff.

Ausgehend von der Annahme, daß auch bei Zimmertemperatur ein geringer Prozentsatz der dimeren Nitrosoverbindung in die monomere Form dissoziiert ist, läßt sich die durch Säuren wie Chlorwasserstoff bewirkte Umlagerung von *prim.* und *sek.* Bis-nitroso-Verbindungen in die Oxime wie folgt formulieren:



Durch Addition eines Protons an die polarisierte N=O-Gruppe entsteht ein Azeniumkation, das zur Stabilisierung ein in Nachbarstellung durch den induktiven Effekt gelockertes Proton abspaltet.

Die gleiche Umlagerung erfolgt auch durch Behandeln der gelösten Bis-nitroso-Verbindungen mit oberflächenaktiven Stoffen wie Aluminiumoxyd, Silicagel oder Aktivkohle. Gibt man z.B. eine Lösung von I in Cyclohexan auf Säulen von neutralem Aluminiumoxyd (Woelm), Silicagel (Merck) oder Aktivkohle (Merck), so wird die Bis-nitroso-Verbindung vom Adsorbens quantitativ zurückgehalten. Läßt man die Säule danach einige Tage im Dunkeln stehen und eluiert dann mit einem polaren Lösungsmittel wie Aceton, so erhält man in guten Ausbeuten Cyclohexanon-oxim. Während derselben Zeit erleidet I in Abwesenheit der oberflächenaktiven Stoffe, aber unter sonst gleichen Bedingungen, keine Veränderung. Möglicherweise adsorbieren die oberflächenaktiven Stoffe bevorzugt die im Gleichgewicht dimer \rightleftharpoons monomer in geringem Maße vorhandene monomere Nitrosoverbindung, verschieben dadurch das Gleichgewicht und erleichtern so die innermolekulare Redox-Reaktion zum isomeren Cyclohexanon-oxim. Im Falle des Aluminiumoxyds spielt möglicherweise auch seine Eigenschaft als Lewis-Säure eine gewisse Rolle, dafür spricht der hier raschere Verlauf der Umlagerung.

2. Geminale Chlor-nitroso-Verbindungen

In der II. Mitteil. über Nitrosoverbindungen¹⁴⁾ konnten wir zeigen, daß sich Chlor-nitroso-Verbindungen vom Typ

$$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}' \quad \text{NO} \end{array}$$

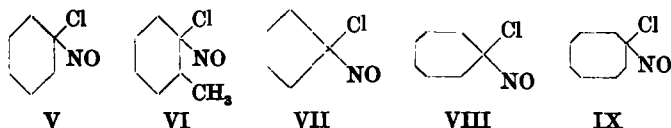
durch katalytische Hydrierung mit Platinoxid als Katalysator und Essigsäure-äthylester als Sol-

¹³⁾ Z. B. A. v. Baeyer, Ber. dtsch. chem. Ges. **29**, 11, 13 [1896]; K. Kjellin u. K. G. Kuylenstjerna, Ber. dtsch. chem. Ges. **30**, 1900 [1897].

¹⁴⁾ Eugen Müller, H. Metzger u. D. Fries, Chem. Ber. **87**, 1449 [1954].

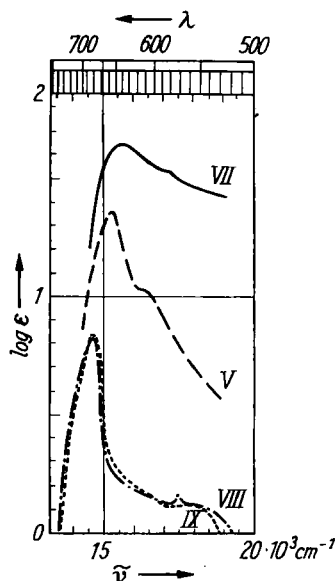
vens, durch Lithiumaluminiumhydrid, Natriumborhydrid oder rotes Licht mit z. Tl. sehr guten Ausbeuten zu den entsprechenden Ketoximen reduzieren lassen.

Wir haben diese Reduktionsversuche zunächst am Beispiel des 1-Chlor-1-nitroso-cyclohexans (V) fortgesetzt und die besten Reduktionsverfahren auf das 1-Chlor-1-nitroso-2-methyl-cyclohexan (VI)¹⁴ sowie auf die reinen 1-Chlor-1-nitroso-Verbindungen des Cyclopentans¹⁵, Cycloheptans und Cyclooctans (VII, VIII und IX) übertragen, die nach der von uns schon früher¹⁴) angegebenen Methode dargestellt werden können.



Die Verbindungen VIII und IX sind in der Literatur noch nicht beschrieben; sie sind wie die anderen Verbindungen dieser Substanzklasse monomolekular und tiefblau,

reizen zu Tränen, riechen stechend unangenehm und sind mit Lösungsmitteldämpfen flüchtig. Auch sind sie nicht lange haltbar. Ihre Konstitution kann durch Analysen, Molekulargewicht, ihre Absorption im Sichtbaren (Abbild. 2)¹⁶) und IR-Absorption (charakteristische Banden bei 6.38 bzw. 6.40 μ ¹⁷)) sowie durch ihre Überführung in die entsprechenden Ketoxime bewiesen werden (vergl. weiter unten).



Abbild. 2. Absorption von

- V in Cyclohexan (λ_{\max} 655 m μ , ϵ = 22)¹⁴) — — —
 VII in Methanol (λ_{\max} 640 m μ , ϵ = 44)
 VIII in Cyclohexan (λ_{\max} 680 m μ , ϵ = 7) — · — · —
 IX in Cyclohexan (λ_{\max} 680 m μ , ϵ = 7) · · · · ·

Wie im Versuchsteil näher ausgeführt wird, lassen sich die Chlor-nitroso-Verbindungen außer durch die früher schon genannte katalytische Reduktion auf einfache Weise und mit meist sehr guten Ausbeuten mit Zink und Salzsäure oder mit Hydrazinhydrat zu den Oximen reduzieren (Tafel 1).

Ferner sind auch folgende Reagenzien zur reduktiven Überführung geminaler Chlor-

¹⁵) VII wurde erstmalig dargestellt von O. Wichterle u. M. Hudlický, Collect. czechoslov. chem. Commun. 12, 661 [1947], aus Cyclopentanon, Hydroxylaminsulfat und Chlor in Wasser in Gegenwart von Natriumacetat.

¹⁶) Vergl. Eugen Müller, H. Metzger u. D. Fries, Chem. Ber. 87, 1452 [1954], und die dort angegebene Literatur.

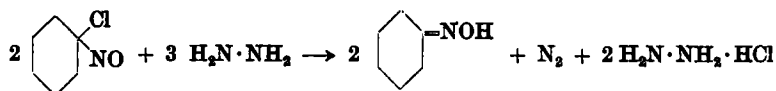
¹⁷) Eugen Müller u. H. Metzger, Chem. Ber. 87, 1282 [1954]; vergl. W. Lüttke, Angew. Chem. 66, 159 [1954]; J. Physique Radium 15, 633 [1954]; J. Jander u. R. N. Haszeldine, J. chem. Soc. [London] 1954, 915.

Tafel 1. Reduktion der Chlor-nitroso-Verbindungen zu Oximen

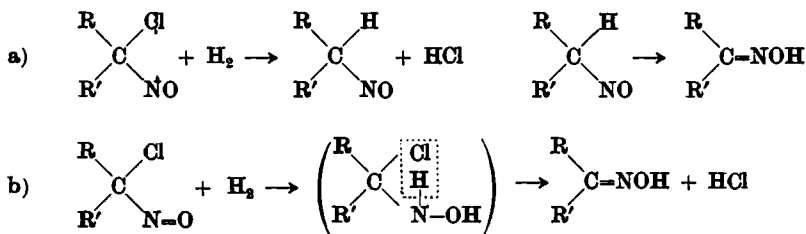
1-Chlor-1-nitroso-Verb.	Oximausbeuten in %		
	Pt/H ₂	Zn+HCl	H ₂ NNH ₂
V	86 ¹⁴⁾	86	94
VI	75 ¹⁴⁾	75	72
VII	74	88	93
VIII	74	83	72
IX	85	72	62

nitroso-Verbindungen in Ketoxime geeignet (in Klammern Ausbeuten in % d. Th. im Falle des 1-Chlor-1-nitroso-cyclohexans): Eisen und Salzsäure (88), Hydroxylamin (47), Natriumthiosulfat (52), Natriumhydrogensulfid (65) und Schwefelwasserstoff (62).

Die Reduktion von 1-Chlor-1-nitroso-cyclohexan mit Hydrazinhydrat kann auch zu seiner quantitativen titrimetrischen oder gasvolumetrischen Bestimmung dienen. Bei der Titration ist zu beachten, daß der im Verlaufe der Reduktion frei werdende Chlorwasserstoff zusätzlich 1 Mol. Hydrazin verbraucht:



Die rasch verlaufende Reduktion geminaler Chlor-nitroso-Verbindungen zu Oximen kann auf zweierlei Weise gedeutet werden, z. B.:



Nach a) müßte intermediär eine monomere *sek.* Nitrosoverbindung entstehen; diese Verbindungen können sich, wie Eugen Müller und H. Metzger schon früher zeigten¹⁾, unter Dimerisation stabilisieren. Es wäre daher bei der Reduktion der Chlor-nitroso-Verbindungen die Bildung von Bis-nitroso-Verbindungen zu erwarten, zumal diese mit Chlorwasserstoff – der ja bei der Reduktion gebildet wird – nur relativ langsam reagieren. Bei den angestellten Reduktionsversuchen kann jedoch in keinem Falle die Bildung einer Bis-nitroso-Verbindung beobachtet werden. Wir möchten aus diesem Grund den Reaktionsweg b), nämlich die Reduktion der Nitrosogruppe und anschließende Abspaltung von Chlorwasserstoff, annehmen.

3. Oximtest mit Chlor¹⁸⁾

In einer früheren Arbeit¹⁴⁾ haben wir schon darauf hingewiesen, daß die von uns benützte Darstellungsweise für die blauen geminalen Chlor-nitroso-Verbindungen, nämlich die Einwirkung von Chlor auf eine Lösung des Oxims in einem indifferenten Lösungsmittel, wie Äther, Cyclohexan, Petroläther oder Benzol, zum qualitativen Nachweis von Ketoximen und aliphatischen Aldoximen dienen kann. Ist die Zusammensetzung des zu bestimmenden Oxims bekannt, so läßt sich die Konzentration seiner Lösung über die Chlor-nitroso-Verbindung entweder photometrisch mit Hilfe einer Eichkurve oder durch Titration mit Hydrazinhydrat bestimmen (Einzelheiten finden sich im Versuchsteil).

Störend wirken nach unseren bisherigen Erfahrungen lediglich Alkyl-hydroxylamine und Bis-nitroso-Verbindungen, da auch diese sich bei der Einwirkung von Chlor, wenn auch wesentlich langsamer und weniger intensiv, unter Bildung von *gem.* Chlor-nitroso-Verbindungen blau färben, sowie bei der quantitativen Bestimmung mit Hydrazin die Anwesenheit anderer reduzierbarer Verbindungen.

Wir haben bei einer Reihe von aliphatischen Ketoximen die mit dem bloßen Auge noch gut erkennbare Grenze der Nachweisbarkeit in Cyclohexan geprüft. Dabei wurden jeweils 5 ccm einer Lösung des Oxims mit dem reinen Lösungsmittel verglichen. Das Ergebnis ist in Tafel 2 niedergelegt.

Tafel 2. Grenze der Nachweisbarkeit von Oximen in Cyclohexan

Oxim	Grenze der Nachweisbarkeit in mg
Aceton-oxim	1.7
<i>n</i> -Heptanon-(4)-oxim	2.2
α -Tetralon-oxim	3.5
Acetophenon-oxim	4.0
Cyclopentanon-oxim	1.0
Cyclohexanon-oxim	2.0
[2-Methyl-cyclohexanon-(1)]-oxim	2.2
Cycloheptanon-oxim	2.5
Cyclooctanon-oxim	3.0

Unsere Arbeiten erfreuen sich der Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft sowie den Fonds der Chemie. Hrn. Prof. Dr. W. Reppe, Badische Anilin- & Sodafabrik, Ludwigshafen, sind wir für die Unterstützung unserer Arbeiten zu besonderem Dank verpflichtet. Ferner danken wir Hrn. Prof. Dr. W. Hückel für die Gastfreundschaft in seinem Institut.

Beschreibung der Versuche

1. Umwandlung von Bis-[nitroso-cyclohexan] (I) in Cyclohexanon-oxim

a) durch Chlorwasserstoff: In eine Lösung von 1.00 g Bis-[nitroso-cyclohexanon] (I)¹⁹⁾ in 50 ccm trockenem Cyclohexan leitet man bis zur Sättigung trockenen Chlorwasserstoff ein. Nach etwa 1 Stde. trübt sich die Lösung schwach, nach 2 Tagen

¹⁸⁾ Vergl. O. Wichterle u. M. Hudlicky, l. c.¹⁵⁾, die ebenfalls einen auf der Bildung von *gem.* Chlor-nitroso-Verbindungen beruhenden Oximtest beschrieben haben. Als Chlorierungsmittel benutzen sie *N*-Chlor-harnstoff.

¹⁹⁾ Dargestellt nach Eugen Müller u. H. Metzger, l. c.⁵⁾.

haben sich hygroscopische Kristalle von Cyclohexanon-oxim-hydrochlorid abgeschieden, die abfiltriert werden. Man löst die Kristallmasse in wenig Wasser, neutralisiert mit verd. Natronlauge und filtriert das sich zuerst ölig abscheidende, aber rasch erstarrende Cyclohexanon-oxim ab. Durch mehrmaliges Ausäthern der wäbr. Mutterlauge erhält man eine weitere Menge Oxim. Ausb. 0.88 g (88% d. Th.); mit einem Vergleichspräparat erfolgt keine Schmp.-Depression. Der Oximtest mit Chlor ist hier wie bei allen im folgenden beschriebenen Oximen (s. Seite 1904) positiv.

b) durch Aluminiumoxyd (annähernd neutral, Woelm): Eine Lösung von 0.50 g I in Cyclohexan wird auf eine mit Aluminiumoxyd gefüllte Säule gegeben, die man im Dunkeln verschlossen 3 Tage stehen läßt. Danach wird mit Aceton eluiert und das Eluat i. Vak. bei Zimmertemperatur eingedampft. Als Rückstand verbleibt ein gelbliches Öl, das in der Kälte beim Anreiben nach einiger Zeit erstarrt und nach Abpressen auf Ton bei 88–89° schmilzt. Ausb. 0.40 g (80% d. Th.) Cyclohexanon-oxim. Mit einem Vergleichspräparat erfolgt keine Depression.

c) durch Silicagel (für Chromatographie, Merck): Eine Lösung von 0.30 g I in Cyclohexan wird auf eine mit Silicagel gefüllte Säule gegeben, die man im Dunkeln verschlossen 5 Tage stehen läßt. Danach wird unter leichtem Druck mit Aceton eluiert und das Eluat bei Zimmertemp. i. Vak. eingedampft. Der Rückstand erstarrt nach einiger Zeit und schmilzt nach dem Abpressen auf Ton bei 82–85°. Mit auf anderem Wege hergestelltem Cyclohexanon-oxim erfolgt keine Schmp.-Depression. Ausb. 0.25 g (83% d. Th.).

d) durch Aktivkohle (p. a., Merck): Man gibt 0.30 g I, in Cyclohexan gelöst, auf eine mit Aktivkohle gefüllte Säule und läßt diese verschlossen im Dunkeln etwa 10 Tage stehen. Danach wird unter Druck mit Aceton eluiert und das Lösungsmittelgemisch i. Vak. bei Zimmertemp. abgezogen. Aus dem nur langsam erstarrenden gelblichen Rückstand erhält man nach dem Abpressen auf Ton 0.20 g (66% d. Th.) Cyclohexanon-oxim vom Schmp. 83–86°. Die Mischprobe zeigt keine Depression.

2. Bis-[nitroso-cycloheptan] (II)

a) *N*-Cycloheptyl-hydroxylamin: 9.6 g (0.086 Mol) Cycloheptanon und 6.0 g Hydroxylamin-hydrochlorid, in Wasser emulgiert, werden mit PtO_2 als Katalysator hydriert, wobei man das Hydriergemisch auf etwa 50° erwärmt. Nach Aufnahme von 0.086 Mol Wasserstoff wird vom Katalysator abfiltriert, die Lösung schwach alkalisch gemacht und der ausgefallene farblose Niederschlag abgesaugt. Nach Abpressen auf Ton erhält man 6.8 g (0.053 Mol) verfilzte Nadelchen vom Schmp. 86–88°, die, einmal aus Petroläther umkristallisiert, bei 92–93° schmelzen, in verd. Salzsäure löslich sind und eine ammoniakalische Silbersalzlösung reduzieren. Ausb. 62% d. Th. *N*-Cycloheptyl-hydroxylamin.

$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{ON}$ (129.2) Ber. C 65.07 H 11.70 N 10.84

Gef. C 65.2 H 11.7 N 10.8 Mol.-Gew. 123 (in Benzol)

b) Bis-[nitroso-cycloheptan] (II): 2.00 g *N*-Cycloheptyl-hydroxylamin werden in wenig 2*n* HCl gelöst und die Lösung unter heftigem Rühren solange mit Bromwasser versetzt, bis die Bromfarbe gerade bestehen bleibt. Das Zutropfen des Bromwassers muß sehr langsam und evtl. unter Kühlung erfolgen, damit der Niederschlag nicht ölig anfällt bzw. bereits abgeschiedenes gelbes Öl sich in farblosen Niederschlag verwandelt. Nach Abfiltrieren und Abpressen des flockigen Niederschlags und Umkristallisieren aus Aceton/Wasser erhält man 0.81 g (41% d. Th.) farblose glänzende Blättchen, die bei 96–97° schmelzen und in charakteristischer Weise die Liebermannsche Nitrosoreaktion sowie die IR-Bande bei 8.35 μ zeigen.

$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_2$ (254.4) Ber. C 66.21 H 10.29 N 11.01

Gef. C 66.1 H 10.3 N 11.0 Mol.-Gew. 252 (in Benzol)

c) Thermische Umwandlung von II in Cycloheptanon-oxim: 1.00 g II werden 10 Min. auf 110° erhitzt, wobei die anfangs farblose Schmelze blau und schließlich gelb wird. Legt man danach ein Vak. von 0.8 Torr an, so gehen bei $\text{Sdp}_{0.8}$ 83° 0.90 g

Cycloheptanon-oxim als farblose viscose Flüssigkeit über; n_D^{20} 1.5023 (Vergleichspräparat²⁰) n_D^{20} 1.5020). Ausb. 90% d. Theorie.

$C_7H_{13}ON$ (127.2) Ber. N 11.01 Gef. N 10.9

3. Bis-[nitroso-cyclooctan] (III)

a) *N*-Cyclooctyl-hydroxylamin: 10.00 g (0.079 Mol) Cyclooctanon werden mit 5.50 g Hydroxylamin-hydrochlorid in Wasser emulgiert und mit PtO_2 als Katalysator hydriert, wobei man das Hydriergemisch auf 50° erwärmt. Nach Aufnahme von 0.079 Mol Wasserstoff filtriert man vom Katalysator ab, macht die Lösung schwach alkalisch und saugt den ausgefallenen Niederschlag ab. Nach Umkristallisieren aus Äther oder Ligroin erhält man 3.56 g (0.025 Mol, 31% d. Th.) farblose, verfilzte Nadeln vom Schmp. 86–87°. Sie sind in verd. Salzsäure löslich und reduzieren eine ammoniakalische Silbernitratlösung.

$C_8H_{17}ON$ (143.2) Ber. C 67.18 H 11.95 N 9.82

Gef. C 67.1 H 12.0 N 9.8 Mol.-Gew. 136 (in Benzol)

b) Bis-[nitroso-cyclooctan] (III): Zu einer Lösung von 2.70 g *N*-Cyclooctyl-hydroxylamin in wenig 2*N*HCl gibt man unter Rühren und Kühlen sehr langsam tropfenweise Bromwasser hinzu (vergl. die Darstellung von II). Sobald die Bromfarbe gerade bestehen bleibt, filtriert man den ausgefallenen flockigen Niederschlag ab. Nach dem Abpressen auf Ton erhält man 1.90 g Bis-[nitroso-cyclooctan] vom Schmp. 56–57°; einmal aus Aceton umkristallisiert, schmelzen die farblosen glänzenden Blättchen bei 58–59° und zeigen in charakteristischer Weise die Liebermannsche Nitroso-reaktion sowie die IR-Bande bei 8.45 μ . Ausb. 71% d. Theorie.

$C_{16}H_{30}O_2N_2$ (282.4) Ber. C 68.05 H 10.71 N 9.92

Gef. C 68.2 H 10.7 N 9.9 Mol.-Gew. 284 (in Benzol)

c) Thermische Umwandlung von III in Cyclooctanon-oxim: 0.80 g III werden etwa 10 Min. auf 110° erwärmt, bis die anfangs farblose Schmelze blau und schließlich gelblich geworden ist. Man kühlt das Heizbad etwas ab und destilliert bei Sdp._{0.5} 82° 0.70 g (88% d. Th.) Cyclooctanon-oxim ab. Das Destillat erstarrt rasch; Schmp. 42 bis 43°, mit einem Vergleichspräparat erfolgt keine Depression.

$C_8H_{15}ON$ (141.2) Ber. N 9.92 Gef. N 9.9

d) Umwandlung von III in Cyclooctanon-oxim durch Chlorwasserstoff: In eine Lösung von 1.00 g III in 50 ccm trockenem Cyclooctan leitet man bis zur Sättigung trockenen Chlorwasserstoff ein. Nach etwa 30 Min. trübt sich die Lösung schwach, nach 1 Tag hat sich ein gelbliches Öl abgeschieden, das nach einigen weiteren Tagen kristallin erstarrt ist. Die hygroskopischen Kristalle des Oxim-hydrochlorids werden rasch abgesaugt, in wenig Wasser aufgenommen und die Lösung neutralisiert. Das dabei zunächst ölig sich abscheidende, aber sehr rasch erstarrende Cyclooctanon-oxim wird abfiltriert und auf Ton abgepreßt. Schmp. 42–43°, mit einem Vergleichspräparat erfolgt keine Depression. Ausb. 0.95 g (95% d. Th.).

4. Bis-[1-nitroso-2-methyl-cyclohexan] (IV)

a) Darstellung von IV: Zu einer Lösung von 2.41 g sehr reinem *N*-[2-Methyl-cyclohexyl-(1)]-hydroxylamin²¹) in wenig 2*N*HCl gibt man unter stetem Rühren und Kühlen sehr langsam tropfenweise sehr verdünntes Bromwasser hinzu (vergl. Darstellung von II). Sobald die Bromfarbe gerade bestehen bleibt, wird das Reaktionsgefäß in den Eisschrank gestellt, wo die ausgefallenen gelblichen Schmierchen nach einiger Zeit erstarren. Diese werden auf kaltem Ton abgepreßt, Schmp. 59–61°, nach zweimaligem Umkristallisieren aus Aceton/Wasser Schmp. 72.5–73.2°. Die farblosen Kristalle zeigen die Liebermannsche Nitroso-reaktion sowie die IR-Bande bei 8.35 μ . Ausb. 1.18 g (50% d. Th.).

$C_{14}H_{26}O_2N_2$ (254.4) Mol.-Gew. 260 (in Camphen)

²⁰) Dargestellt nach A. Müller u. P. Bleier, Mh. Chem. 56, 398 [1930]; vergl. W. Markownikoff, J. prakt. Chem. [2] 49, 418 [1894].

b) Thermische Umlagerung von IV in [2-Methyl-cyclohexanon-(1)]-oxim: 0.8 g IV werden etwa 5 Min. auf ca. 100° erwärmt, bis die anfangs farblose Schmelze blau und schließlich gelblich geworden ist. Sdp.₁₅ 104°; n_D^{20} 1.4932; Schmp. 42–43°. Mit einer Vergleichssubstanz erfolgt keine Schmp.-Depression. Ausb. 0.76 g (95% d. Th.). $C_7H_{13}ON$ (127.2) Ber. N 11.01 Gef. N 11.1

5. Darstellung und Reduktion von 1-Chlor-1-nitroso-cyclohexan (V)

a) Darstellung: V wurde auf die von uns schon früher angegebene Weise¹⁴⁾ dargestellt. Zur Charakterisierung des intermediär ausfallenden farblosen, hygroskopischen Niederschlags als Oxim-hydrochlorid wird eine Probe rasch abgesaugt und 1.0 g dieser Substanz in wenig 2*n* NaOH gelöst. Nach Neutralisieren der Lösung erhält man durch Abfiltrieren der ausgefallenen farblosen Kristallmasse und Nachäthern der Mutterlauge nach dem Abpressen auf Ton 0.70 g (93% d. Th.) Cyclohexanon-oxim vom Schmp. 87–88°.

Eine andere Probe des bei der Darstellung von V intermediär ausfallenden Niederschlags wird zweimal aus Essigsäure-äthylester umkristallisiert; Schmp. 93–94°.

$C_6H_{11}ON \cdot HCl$ (149.6) Ber. Cl 23.70 Gef. Cl 23.4 (Volhard)

b) Reduktion von V mit Hydrazinhydrat: 4.54 g V (0.0308 Mol), in 50 ccm Methanol gelöst, werden unter Rühren und evtl. Kühlung mit einer 1.65 *m* wäBr. Hydrazinhydrat-Lösung versetzt. Nach Zugabe von 28.0 ccm (0.0462 Mol) Hydrazin ist die Lösung unter Gasentwicklung entfärbt. Für 1 Mol. V werden also genau 1.5 Moll. Hydrazin verbraucht. Die neutrale Lösung wird mit Wasser verdünnt und mehrfach ausgeäthert, der Äther mit Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert. Der Rückstand erstarrt und wird auf Ton abgepreßt. Ausb. 3.12 g = 0.0275 Mol (89% d. Th.) Cyclohexanon-oxim vom Schmp. 86–88° (aus Petroläther umkrist., Schmp. 88–89.5°). Mit einem Vergleichspräparat erfolgt keine Depression.

$C_6H_{11}ON$ (113.1) Ber. N 12.38 Gef. N 12.1

c) Reduktion von V mit Hydrazinhydrat unter Zusatz von 2 *n* NaOH: 2.86 g V (0.0194 Mol), in 50 ccm Methanol gelöst, werden unter Rühren mit 5.9 ccm (0.0097 Mol) einer 1.65 *m* Hydrazinhydrat-Lösung versetzt. Danach gibt man bis zur Entfärbung des Reaktionsgemisches etwa 10.0 ccm 2*n* NaOH (0.02 Mol) tropfenweise zu, neutralisiert die evtl. schwach alkalisch reagierende Lösung, verdünnt mit Wasser und äthert mehrfach aus. Nach Trocknen der äther. Lösung mit Natriumsulfat, Abdestillieren des Lösungsmittels und Abpressen des erstarrten Rückstandes erhält man 1.91 g = 0.017 Mol (94% d. Th.) Cyclohexanon-oxim vom Schmp. 88–89°.

Ein Mol. V verbraucht zur Reduktion zum Oxim also nur 0.5 Moll. Hydrazin, wenn man zur Neutralisation der entstehenden Salzsäure 1 Mol. Natriumhydroxyd zugibt. Man setze die Natronlauge nicht vor dem Hydrazinhydrat zu, da geminale Chlor-nitroso-Verbindungen mit Basen in homogener Phase anderweitig reagieren.

d) Reduktion von V mit Zink und Salzsäure: 3.00 g V werden mit Zinkstaub und 2 *n* HCl unter Kühlung solange geschüttelt, bis die Emulsion entfärbt ist. Man stellt auf etwa p_H 6 und äthert mehrmals aus. Nach Trocknen und Eindampfen des Ätherauszuges hinterbleiben 1.96 g (86% d. Th.) Cyclohexanon-oxim vom Schmp. 87.5–88.5°.

$C_6H_{11}ON$ (113.1) Ber. N 12.38 Gef. N 12.4

e) Reduktion von V mit Eisen und Salzsäure: 3.00 g V werden mit entfettetem Eisenpulver und 4*n* HCl unter Kühlung solange geschüttelt, bis die blaue Farbe verschwunden ist. Nach dem Neutralisieren äthert man mehrmals aus und destilliert nach dem Trocknen mit Natriumsulfat das Solvens ab. Es hinterbleiben 2.00 g (88% d. Th.) Cyclohexanon-oxim vom Schmp. 87–88°.

$C_6H_{11}ON$ (113.1) Ber. N 12.38 Gef. N 12.2

f) Reduktion von V mit Hydroxylamin: Zu einer Lösung von 2.81 g (0.019 Mol) V in 50 ccm Methanol gibt man eine Lösung von 1.33 g (0.019 Mol) Hydroxylaminhydrochlorid in Methanol und tropft unter Rühren und Kühlen etwa 20 ccm (0.04 Mol)

einer 2nNaOH zu, bis die Lösung unter gleichzeitiger schwacher Gasentwicklung entfärbt ist. Die evtl. alkalisch reagierende Lösung wird neutralisiert, mit Wasser verdünnt und mehrfach ausgeäthert. Die äther. Lösung wird mit Natriumsulfat getrocknet und das Solvens abdestilliert. Nach Abpressen des erstarrten Rückstandes auf Ton erhält man 1.00 g (0.0089 Mol) Cyclohexanon-oxim vom Schmp. 83–86° (aus Petroläther umkrist., Schmp. 89–90°). Die Mischprobe zeigt keine Depression. Ausb. 47% d. Theorie.

$C_6H_{11}ON$ (113.1) Ber. N 12.38 Gef. N 12.4

Reduzierend wirkt nur freies Hydroxylamin, nicht das Hydrochlorid. Man gebe auch hier die Lauge erst nach Zusatz des Hydrochlorids zu.

g) Reduktion von V mit Natriumthiosulfat: 2.00 g V werden in wenig Methanol gelöst und unter Rühren und Kühlen tropfenweise mit einer Lösung von Natriumthiosulfat in Methanol/Wasser versetzt, bis die blaue Lösung gerade entfärbt ist. Dann gibt man Wasser hinzu, neutralisiert mit 2nHCl und äthert mehrfach aus. Nach Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleiben 0.80 g Cyclohexanon-oxim vom Schmp. 80–85° (einmal aus Petroläther umkrist., Schmp. 87–89°). Mit einer Vergleichssubstanz erfolgt keine Schmp.-Depression. Ausb. 52% d. Theorie.

$C_6H_{11}ON$ (113.1) Ber. N 12.38 Gef. N 12.1

h) Reduktion von V mit techn. Natriumhydrogensulfid-Lauge: 2.91 g V, in 50 ccm Methanol gelöst, werden unter Rühren und Kühlen mit 18.0 ccm einer 23-proz. techn. Bisulfit-Lauge versetzt. Durch Zugabe von etwas 2 n NaOH sorgt man dafür, daß die Reaktionslösung dauernd schwach alkalisch reagiert. Die entfärbte Lösung wird neutralisiert, mit Wasser versetzt und mehrfach ausgeäthert. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man nach Abpressen des etwas feuchten krist. Rückstandes 1.40 g Cyclohexanon-oxim vom Schmp. 83–86°; aus Petroläther Schmp. 88–89°. Ausb. 65% d. Theorie.

$C_6H_{11}ON$ (113.1) Ber. N 12.38 Gef. N 12.3

i) Reduktion von V mit Schwefelwasserstoff: Zu einer Lösung von 3.10 V in 50 ccm Methanol gibt man unter Rühren und Kühlen solange Schwefelwasserstoffwasser, bis die Lösung entfärbt ist. Gleichzeitig sorgt man durch Zugabe von 2nNaOH dafür, daß das Reaktionsgemisch dauernd alkalisch bleibt. (H_2S -Wasser selbst reduziert nicht.) Die neutralisierte Lösung wird mehrfach ausgeäthert. Nach dem Trocknen des Ätherauszugs mit Natriumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man nach Abpressen des etwas feuchten krist. Rückstandes 1.48 g Cyclohexanon-oxim vom Schmp. 81–84° (nach Umkrist. aus Petroläther Schmp. 88–89°). Ausb. 62% d. Theorie.

$C_6H_{11}ON$ (113.1) Ber. N 12.38 Gef. N 12.2

6. Reduktion von 1-Chlor-1-nitroso-2-methyl-cyclohexan (VI)

a) durch Hydrazinhydrat: 2.00 g VI²¹), in wenig Methanol gelöst, werden langsam unter Kühlung und Rühren bis zur Entfärbung der Lösung mit einer 80-proz. Hydrazinhydrat-Lösung versetzt (etwa 2 ccm). Die farblosen hygroscopischen Kristalle des ausgefallenen Oxim-hydrochlorids werden abgesaugt, die Mutterlauge wird eingedampft. Dann löst man die vereinten Mengen Oxim-hydrochlorid in 2nNaOH, neutralisiert die Lösung, äthert mehrmals aus, trocknet und destilliert das Lösungsmittel ab. Durch Destillation erhält man aus dem Rückstand 1.13 g [2-Methyl-cyclohexanon-(1)]-oxim; Sdp._{0.5} 69°; n_D^{20} 1.4940 (Vergleichspräparat n_D^{20} 1.4932). Das Destillat erstarrt nach dem Anreiben, Schmp. des Rohprodukts 37–38°, mit einem Vergleichspräparat erfolgt keine Schmp.-Depression. Ausb. 72% d. Theorie.

b) durch Zink und Salzsäure: 2.00 g VI werden mit Zinkpulver und 2nHCl, wie bei V angegeben, reduziert. Nach analogem Aufarbeiten erhält man durch Destillation 1.18 g [2-Methyl-cyclohexanon-(1)]-oxim, zunächst als farbloses Öl vom Sdp._{0.4} 68°, n_D^{20} 1.4937, das bald erstarrt und dann bei 42–43° schmilzt. Die Mischprobe zeigt keine Depression. Ausb. 75% d. Theorie.

²¹⁾ Dargestellt nach Eugen Müller, H. Metzger u. D. Fries, l. c.¹⁴⁾.

7. Darstellung und Reduktion von 1-Chlor-1-nitroso-cyclopentan (VII)

a) Darstellung von VII: 20.65 g Cyclopentanon-oxim²²⁾ werden in 200 ccm trockenem Äther gelöst und in diese Lösung unter Rühren und Lichtausschluß solange Chlor eingeleitet, bis der anfangs ausfallende Niederschlag des Oxim-hydrochlorids völlig in Lösung gegangen ist und das blau gefärbte Reaktionsgemisch einen Stich ins Grüne bekommt. Danach schüttelt man die Lösung unter Kühlung zunächst sehr vorsichtig mehrmals mit 2*n*NaOH aus, bis die wäßrige Phase farblos ist, wäscht mit Wasser nach und trocknet mit Natriumsulfat. Dann destilliert man den Äther ab und fraktioniert den Rückstand i. Vakuum. Nach einem geringen Vorlauf geht der Rest bei Sdp.₂₇ 47° über. Die tiefblaue Flüssigkeit riecht sehr stechend, reizt zu Tränen und verursacht einen dumpfen Kopfschmerz. Infolge ihres hohen Dampfdrucks ist sie mit Lösungsmitteldämpfen flüchtig. n_D^{20} 1.4570; Nitrosobande bei 6.40 μ . Ausb. 22.50 g (77% d. Th.).

C_5H_9ONCl (133.6) Ber. N 10.48 Cl 26.54

Gef. N 10.2 Cl 26.7 Mol.-Gew. 131 (in Benzol)

b) Katalytische Hydrierung von VII: 4.05 g (0.0304 Mol) VII, in 30 ccm Essigsäure-äthylester gelöst, werden mit PtO_2 als Katalysator hydriert. Nach Aufnahme von 0.031 Mol Wasserstoff wird abgebrochen. Das Reaktionsgemisch hat sich unter Erwärmung von 20° auf 45° entfärbt. Das z. Tl. schon auskristallisierte Oxim-hydrochlorid wird abgesaugt und die Mutterlauge i. Vak. eingeengt. Die vereinigten Mengen Oxim-hydrochlorid werden in Wasser gelöst, vom Katalysator abfiltriert, mit 2*n*NaOH neutralisiert und die Lösung mehrfach ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Abziehen des Äthers erhält man 2.50 g gelbliche Kristalle vom Schmp. 52–55° (einmal aus Petroläther umkrist., Schmp. 56.5–57.5°), die mit Cyclopentanon-oxim keine Schmp.-Depression zeigen. Ausb. 74% d. Theorie.

C_5H_9ON (99.1) Ber. N 14.12 Gef. N 14.0

c) Reduktion von VII mit Hydrazinhydrat: 3.10 g VII, in wenig Methanol gelöst, werden, wie bei VI beschrieben, mit 80-proz. Hydrazinhydrat reduziert und aufgearbeitet. Man erhält auf diese Weise 2.15 g Cyclopentanon-oxim vom Schmp. 57–57.5°. (Die Destillation erübrigt sich in diesem Falle, da das Oxim kristallin anfällt.)

d) Reduktion von VII mit Zink und Salzsäure: 2.09 g VII werden, wie bei V beschrieben, mit Zinkstaub und 2*n*HCl reduziert. Nach analogem Aufarbeiten erhält man 1.38 g (88% d. Th.) Cyclopentanon-oxim vom Schmp. 57.5–58.5°.

8. Darstellung und Reduktion von 1-Chlor-1-nitroso-cycloheptan (VIII)

a) Darstellung: Durch Einleiten von trockenem Chlor in 11.00 g Cycloheptanon-oxim, gelöst in 100 ccm Äther, erhält man in üblicher Weise (vergl. Darstellung von VII) 12.50 g (90% d. Th.) der blauen, stechend riechenden und zu Tränen reizenden Chlor-nitroso-Verbindung. Sdp.₄ 56°; n_D^{20} 1.4728; IR-Bande bei 6.38 μ .

$C_7H_{12}ONCl$ (161.6) Ber. N 8.67 Cl 21.95

Gef. N 8.3 Cl 22.6 Mol.-Gew. 156 (in Benzol)

b) Katalytische Hydrierung von VIII: 5.35 g VIII, in 30 ccm Essigsäure-äthylester gelöst, werden, wie bei VII beschrieben, hydriert. Nach analogem Aufarbeiten erhält man durch Destillation 2.90 g (74% d. Th.) Cycloheptanon-oxim, Sdp.₁₅ 119 bis 120°; n_D^{20} 1.5019 (Vergleichspräparat n_D^{20} 1.5020).

$C_7H_{13}ON$ (127.2) Ber. N 11.01 Gef. N 11.0

c) Reduktion von VIII mit Hydrazinhydrat: Analog der bei VI gegebenen Vorschrift werden 2.00 g VIII mit 80-proz. Hydrazinhydrat-Lösung reduziert und aufgearbeitet. Durch Destillation erhält man 1.13 g (72% d. Th.) Cycloheptanon-oxim, Sdp._{0.8} 81°; n_D^{20} 1.5022.

$C_7H_{13}ON$ (127.2) Ber. N 11.01 Gef. N 10.8

²²⁾ Dargestellt in einer Ausbeute von 82% d. Th. nach einer von L. Ruzicka, M. W. Goldberg u. M. Hürbin, *Helv. chim. Acta* 16, 1339 [1933], gegebenen Vorschrift für das Cyclooctanon-oxim. Schmp. 56.5–57.5°.

d) Reduktion von VIII mit Zink und Salzsäure: 2.00 g VIII werden wie üblich mit Zinkstaub und Salzsäure reduziert und, wie bei VI beschrieben, aufgearbeitet. Ausb. 1.30 g (83% d. Th.) Cycloheptanon-oxim vom Sdp._{0.8} 88°; n_D^{20} 1.5020. $C_7H_{13}ON$ (127.2) Ber. N 11.01 Gef. N 10.9

9. Darstellung und Reduktion von 1-Chlor-1-nitroso-cyclooctan (IX)

a) Darstellung: In üblicher Weise (vergl. bei VII) erhält man aus 16.00 g Cyclooctanon-oxim²³⁾ vom Schmp. 38–39° durch Behandeln der äther. Lösung mit Chlor 14.20 g der blauen, die Nasenschleimhäute und Tränendrüsen reizenden Chlor-nitroso-Verbindung. Sdp._{0.8} 55°; n_D^{20} 1.4807; IR-Bande bei 6.40 μ . Ausb. 71% d. Theorie.

$C_8H_{14}ONCl$ (175.7) Ber. N 7.98 Cl 20.18

Gef. N 8.2 Cl 20.2 Mol.-Gew. 166 (in Benzol)

b) Katalytische Hydrierung von IX: Aus 6.00 g IX erhält man durch katalyt. Hydrierung in üblicher Weise 4.10 g (85% d. Th.) Cyclooctanon-oxim vom Schmp. 37 bis 38°. Mit einem Vergleichspräparat erfolgt keine Depression. Das Produkt fällt zunächst als Öl an, erstarrt aber bald.

c) Reduktion von IX mit Hydrazinhydrat: Aus 2.00 g IX erhält man durch Reduktion mit 80-proz. Hydrazinhydrat-Lösung in üblicher Weise (vergl. bei VI) 1.00 g Cyclooctanon-oxim, das zunächst ölig anfällt, aber rasch erstarrt. Schmp. 35 bis 37°, mit einem Vergleichspräparat erfolgt keine Depression. Ausb. 62% d. Theorie.

d) Reduktion von IX mit Zink und Salzsäure: 2.00 g IX werden mit Zinkstaub und 2*n*HCl unter Kühlung bis zur Entfärbung geschüttelt. Nach dem Aufarbeiten (vergl. bei V) erhält man 1.15 g (72% d. Th.) Cyclooctanon-oxim vom Schmp. 41 bis 42°.

10. Oximtest mit Chlor

a) Qualitativer Nachweis: Zum qualitativen Nachweis von Oximen geht man etwa folgendermaßen vor: Man löst in einem Reagenzglas einige mg der zu untersuchenden Substanz in etwa 2–3 ccm Cyclohexan, Äther, Petroläther oder Essigester und leitet in diese Lösung Chlor ein. Bei Anwesenheit eines Ketoxims färbt sich die Lösung sofort blau, gleichzeitig scheidet sich vorübergehend das farblose Oxim-hydrochlorid ab. Enthält die zu prüfende Substanz kein oder unter der Nachweisbarkeitsgrenze liegendes Oxim, so nimmt die Lösung lediglich die gelbgrüne Farbe des Chlors an, die nach dem Ausschütteln mit verd. Natronlauge wieder verschwindet.

b) Quantitative Bestimmung: Zur quantitativen Bestimmung von Oximen leitet man in die Lösung der Substanz in einer bekannten Menge Lösungsmittel (bei anschließender Photometrie) solange Chlor ein, bis das zuerst ausgefallene Oxim-hydrochlorid völlig in Lösung gegangen ist und die blau gefärbte Lösung grünstichig wird. Danach schüttelt man mit 2*n*NaOH aus, trennt die Phasen und bestimmt den Gehalt an Chlor-nitroso-Verbindung durch Titration mit Hydrazinhydrat maßanalytisch bzw. gasvolumetrisch oder nach vorherigem Trocknen mit Natriumsulfat photometrisch. Beide Methoden liefern gut übereinstimmende Werte, ein Titrationsbeispiel sei nachfolgend gegeben.

1. Maßanalytische Bestimmung: In eine Lösung von 0.9856 g (8.72 mMol) Cyclohexanon-oxim in 50 ccm Benzol wird solange Chlor eingeleitet, bis die blaue Lösung anfängt grünstichig zu werden. Danach schüttelt man mit 2*n*NaOH aus, wäscht mit Wasser nach und trocknet die Lösung mit Natriumsulfat. 10.0 ccm der Lösung werden mit Methanol versetzt und unter Rühren mit einer 0.285 *m* wäßrigen Hydrazinhydrat-Lösung bis zur Entfärbung titriert. Evtl. muß zur Erhaltung der Homogenität der Lösung weiteres Methanol zugesetzt werden, man arbeite aber nicht zu verdünnt, da sonst der Endpunkt der Titration (blau-farblos) schlecht zu erkennen ist.

²³⁾ Hergestellt nach L. Ruzicka, M. W. Goldberg u. M. Hürbin, *Helv. chim. Acta* 16, 1339 [1933], aus reinem Cyclooctanon vom Schnp. 41–42°, das uns die Badische Anilin- & Sodafabrik A G., Ludwigshafen, liebenswürdigerweise zur Verfügung stellte.

Es werden 9.1 ccm (2.595 mMol) Hydrazinhydrat-Lösung verbraucht. Ein Mol. Chlor-nitroso-Verbindung benötigt zu seiner Reduktion zum Oxim 1.5 Moll. Hydrazin, also entspricht die verbrauchte Menge Hydrazinhydrat-Lösung 1.73 mMol Chlor-nitroso-cyclohexan bzw. Cyclohexanon-oxim. Dies sind, auf den ganzen Ansatz berechnet, 8.65 mMol = 0.9785 g = 99.3% des eingesetzten Oxims.

2. Gasvolumetrische Bestimmung: In eine Lösung von 1.011 g (8.94 mMol) Cyclohexanon-oxim in 50 ccm Benzol wird Chlor eingeleitet und diese Lösung wie oben beschrieben behandelt. 10.0 ccm der Lösung werden mit Methanol verdünnt und in einem Schlenk-Rohr mit Schliff, in den die Bürette mit der Hydrazinlösung eingesetzt ist, unter Kühlung und Rühren bis zur Entfärbung mit 80-proz. Hydrazinhydrat-Lösung versetzt (Verbrauch 0.82 ccm). Der freiwerdende Stickstoff wird in einer Gasbürette über Kolbe-Flüssigkeit aufgefangen. Von dem gefundenen Volumen ist das des eingetropften Hydrazins abzuziehen.

Gef. 19.72 ccm Stickstoff (reduziert auf 0° und 760 Torr) = 0.88 mMol.

Ein Mol. Chlornitroso-cyclohexan entwickelt bei der Reduktion mit Hydrazin 0.5 Mol. Stickstoff, also entspricht der obige Wert 1.76 mMol Chlornitroso-Verbindung bzw. Oxim. Auf den ganzen Ansatz berechnet, findet man 8.80 mMol = 0.9952 g = 98.5% des eingesetzten Oxims.

c) Zur Bestimmung der unteren Nachweisbarkeitsgrenze geht man folgendermaßen vor:

In einen 100-ccm-Meßkolben wiegt man genau 0.100 g des Oxims ein und füllt den Kolben bis zur Marke mit Cyclohexan auf (beim Tetralon-oxim eignet sich Essigsäure-äthylester besser). Aus dieser Stammlösung bereitet man sich durch weiteres Verdünnen mit Cyclohexan jeweils 10.0 ccm weniger konzentrierter Lösungen. In je 8 ccm der so erhaltenen Lösungen bekannter Oxim-Konzentration leitet man solange Chlor ein, bis das anfangs evtl. ausfallende Oxim-hydrochlorid wieder in Lösung gegangen ist und die blau gefärbte Lösung grünstichig wird. Danach schüttelt man mit 2N NaOH und Wasser aus, trocknet die Cyclohexanphase rasch mit Natriumsulfat und füllt genau 5 ccm der Lösung in ein Reagenzglas. Durch Vergleich mit einem mit 5 ccm Cyclohexan gefüllten gleichartigen Reagenzglas kann man die Konzentration an Oxim feststellen, bei der die Blaufärbung gegen einen weißen Hintergrund in Durch- und Aufsicht mit dem bloßen Auge gerade noch bzw. nicht mehr zu erkennen ist.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen an einigen Oximen sind in Tafel 2, S. 189f, zusammengefaßt.