

59. Eugen Müller und Horst Metzger: Über Nitroverbindungen, V. Mitteil.¹⁾: Einwirkung von Nitrosylchlorid oder Stickstoffmonoxyd auf Cyclohexylmagnesiumchlorid und auf Benzylmagnesiumchlorid

[Aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Tübingen]

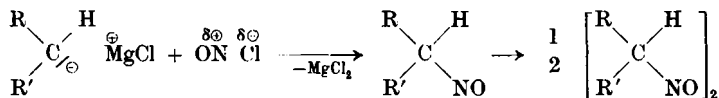
(Eingegangen am 17. Oktober 1955)

Herrn Professor Dr. Karl Freudenberg zum 70. Geburtstag gewidmet

Bei der Einwirkung von Nitrosylchlorid bzw. Stickstoffmonoxyd auf Cyclohexylmagnesiumchlorid entstehen *N*-Nitroso-*N*-cyclohexylhydroxylamin und *N*-Cyclohexylhydroxylamin. Ersteres geht – mitunter bereits spontan – in das schon früher beschriebene²⁾ Bis-[nitroso-cyclohexan] über. Analog entstehen durch Einwirkung von Nitrosylchlorid oder Stickstoffmonoxyd auf Benzylmagnesiumchlorid *N*-Nitroso-*N*-benzylhydroxylamin, *N*-Benzylhydroxylamin und *N,N*-Dibenzylhydroxylamin. Beide *N*-Nitrosohydroxylamine bilden mit Ammoniak und aliphatischen Aminen beständige, wasserlösliche Salze, die wie das bekannte „Cupferron“ zur Fällung von Schwermetallionen dienen können.

Bei der kürzlich von uns beschriebenen²⁾ „Nitrosierung aliphatischer Kohlenwasserstoffe mit Stickstoffmonoxyd“ unter gleichzeitiger Einwirkung von Chlor und UV-Licht entstehen stabile dimere Nitroverbindungen, die sich erst bei Temperaturen über etwa 70° oder auf anderen Wegen¹⁾ in die entsprechenden Oxime verwandeln lassen. Diese Bis-Nitrosoverbindungen bilden sich auch bei der Oxydation der Monoalkylhydroxylamine mit Brom²⁾.

Unsere weiteren Versuche hatten das Ziel, durch Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Alkyl- bzw. Cycloalkylmagnesiumhalogenide ebenfalls zu den stabilen dimeren Nitrosoverbindungen zu gelangen. B. Oddo³⁾ hat schon 1909 zeigen können, daß bei der Reaktion von Nitrosylchlorid mit Phenylmagnesiumchlorid Nitrosobenzol entsteht. Wir hofften also nach dem Schema



Bis-[nitroso-cyclohexan], $\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NO} \end{array} \right]_2$ (I), und Bis-[ω -nitroso-toluol] zu erhalten.

1. Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Cyclohexyl- und Benzylmagnesiumchlorid

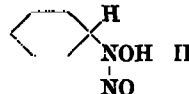
Versetzt man jedoch eine gekühlte ätherische Lösung von Nitrosylchlorid mit einer ätherischen Cyclohexylmagnesiumchlorid-Lösung, so erhält man in Ausbeuten bis zu 50%, bezogen auf NOCl, schwach gelbe Oktaeder vom Schmp. 44–45°, die nach der Elementaranalyse und der Molekulargewichtsbestimmung die Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ (II) haben.

¹⁾ IV. Mitteil.: E. Müller, D. Fries u. H. Metzger, Chem. Ber. 88, 1891 [1955].

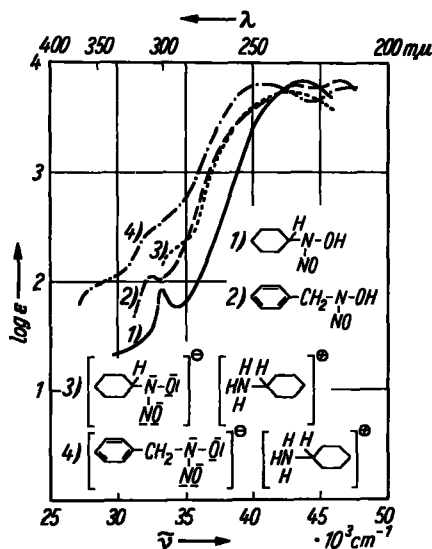
²⁾ III. Mitteil.: E. Müller u. H. Metzger, Chem. Ber. 88, 165 [1955].

³⁾ Gazz. chim. ital. 39, 659 [1909]; vergl. auch A. v. Baeyer, Ber. dtsch. chem. Ges. 7, 1638 [1874]; dort mit Diphenylquecksilber.

Das bisher unbekannte II ist gut löslich in allen organ. Lösungsmitteln außer Benzin und Cyclohexan, ferner in konz. Salzsäure, es ist schwer löslich in Wasser und verd. wäßriger Lauge. II ist Zerewitinoff-aktiv und zeigt die Liebermannsche Nitrosoreaktion⁴⁾. Diese Befunde sowie Analyse und Molekulargewicht sind in guter Übereinstimmung mit der Konstitution II, des *N*-Nitroso-*N*-cyclohexyl-hydroxylamins⁵⁾.



Unsere Annahme läßt sich erhärten durch eine andere, eindeutige Synthese aus *N*-Cyclohexyl-hydroxylamin, Natriumnitrit und verd. Salzsäure (Ausb. 15 % d.Th.) sowie durch Vergleich der UV-Spektren^{5a)} von II und dem von R. Behrend und E. König⁶⁾ beschriebenen *N*-Nitroso-*N*-benzyl-hydroxylamin (III) (Abbild. 1).



Abbild. 1. UV-Spektren von

- 1) *N*-Nitroso-*N*-cyclohexyl-hydroxylamin (II) in Methanol (λ_{\max} 229 m μ , ϵ 6950) ———
- 2) *N*-Nitroso-*N*-benzyl-hydroxylamin (III) in Methanol (λ_{\max} 230 m μ , ϵ 6340) - - -
- 3) *N*-Nitroso-*N*-cyclohexyl-hydroxylamin-cyclohexylammoniumsalz in Wasser (λ_{\max} 235 m μ , ϵ 5630)
- 4) *N*-Nitroso-*N*-benzyl-hydroxylamin-cyclohexylammoniumsalz in Wasser (λ_{\max} 245 m μ , ϵ 6690) - - - - -

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

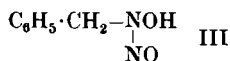
⁵⁾ A. v. Baeyer nannte Verbb. dieses Typus „Bisnitrosylsäuren“, Ber. dtach. chem. Ges. 28, 652, 651 [1895]; W. Traube nannte sie wegen ihrer Isomerie mit den Nitraminen „Isositramine“, Ber. dtach. chem. Ges. 27, 1507, 3291 [1894]; 28, 1785, 2297 [1895].

^{5a)} *N*-Nitroso-alkyl-hydroxylamine absorbieren nach R. N. Jones u. G. D. Thorn, Canad. J. Res., Sect. B 27, 828 [1949]; C. A. 44, 2848f [1950]; M. Carmack u. J. J. Leavitt, J. Amer. chem. Soc. 71, 1221 [1949], bei 230 m μ mit ϵ = 6000 (in Wasser oder π HCl); die Natrium- oder Kaliumsalze nach G. Kortüm u. B. Finckh, Z. physik. Chem., Abt. B 48, 47 [1940]; M. Carmack u. J. J. Leavitt, l. c. bei 245–250 m μ mit ϵ etwa 8000. ⁶⁾ Liebigs Ann. Chem. 268, 217 [1891].

II ist nicht lange haltbar und geht gelegentlich ohne ersichtlichen Anlaß unter heftiger Gasentwicklung in eine Verbindung vom Schmp. 116–117° über, die in allen Eigenschaften mit dem in der III. Mitteil.²⁾ beschriebenen Bis-[nitroso-cyclohexan] (I) identisch ist. Letzteres ist als weiterer Beweis anzusehen für die Konstitution von II, aber auch für I, da auch andere *N*-Nitroso-hydroxylamine spontan in Bis-Nitrosoverbindungen übergehen können^{6,7)}. Die Zersetzung des *N*-Nitroso-*N*-cyclohexyl-hydroxylamins zu Bis-[nitroso-cyclohexan] läßt sich durch Zugabe eines Tropfens konz. Salpetersäure zu einer Lösung von II in Eisessig einleiten; dabei färbt sich die Lösung unter Entwicklung von Distickstoffmonoxyd (27%), Stickstoff (68%) und Sauerstoff (5%) zunächst blau, dann grün und schließlich schwach gelb. Nach Verdünnen der Lösung mit Wasser erhält man I in einer Ausbeute von 26% der Theorie.

Außer II erhält man bei der Reaktion zwischen NOCl und Cyclohexylmagnesiumchlorid neben geringen Mengen von Cyclohexanon und Cyclohexylnitrat, die beide nur durch IR-Absorption bei 5.85 bzw. 6.15 μ erkannt wurden⁸⁾, *N*-Cyclohexyl-hydroxylamin in einer Ausbeute von 15–20% d. Th.; I und Cyclohexanon-oxim lassen sich, auch IR-spektroskopisch, nicht nachweisen.

Analog II erhält man aus Benzylmagnesiumchlorid und Nitrosylchlorid das schon von R. Behrend und E. König⁶⁾ beschriebene *N*-Nitroso-*N*-benzyl-hydroxylamin (III) vom Schmp. 77–78° in einer Ausbeute von 40%



d. Th. (bezogen auf 2 NOCl). Ferner bilden sich *N*-Benzyl-hydroxylamin⁹⁾ (12% d. Th.), Benzaldehyd und geringe Mengen *N,N*-Dibenzyl-hydroxylaminhydrochlorid¹⁰⁾. Alle diese Substanzen wurden durch Schmp., Misch-Schmp., Analysen, UV- und IR-Spektren oder ihre Derivate mit den bereits bekannten Verbindungen identifiziert.

Die Bildung der *N*-Nitroso-hydroxylamine aus Nitrosylchlorid und Alkyl- bzw. Cycloalkylmagnesiumhalogeniden wird vermutlich auf folgendem Wege erfolgen: Das Carbeniatanion der Grignard-Verb. reagiert mit Nitrosylchlorid zunächst unter Bildung einer Nitrosoverbindung. Diese wird von überschüssigem Grignard-Reagens zum *N*-Alkyl- bzw. Cycloalkyl-hydroxylamin reduziert^{10a)}. Weiteres Nitrosylchlorid wirkt auf das so gebildete Hydroxyl-

⁷⁾ R. Behrend u. E. König, Liebigs Ann. Chem. **263**, 344 [1891].

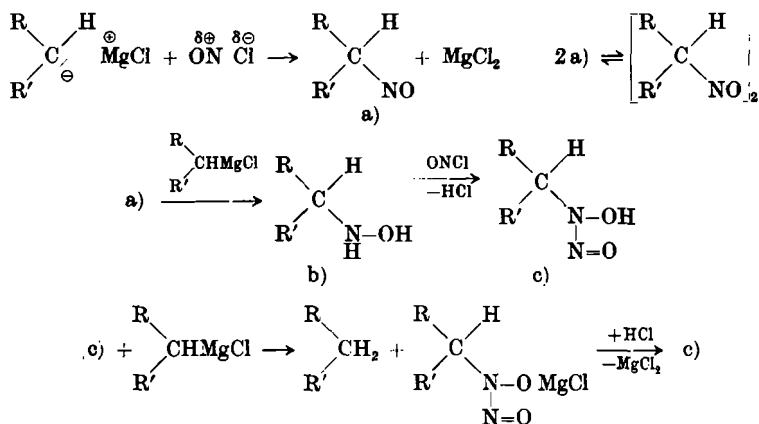
⁸⁾ Für die Aufnahme der IR-Spektren und die Hilfe bei ihrer Auswertung danken wir den Herren Dres. U. Schiedt und E. Biekert vom Max-Planck-Institut für Biochemie, Tübingen.

⁹⁾ R. Behrend u. K. Leuchs, Liebigs Ann. Chem. **257**, 213 [1890].

¹⁰⁾ C. Schramm, Ber. deutsch. chem. Ges. **16**, 2184 [1883]; F. Walder, ebenda **19**, 1626 [1886].

^{10a)} Vergl. hierzu z. B. J. G. Aston u. D. F. Menard, J. Amer. chem. Soc. **57**, 1920 [1935], über die Einwirkung von Äthylmagnesiumbromid auf 2-Chlor-2-nitroso-propan; auch dort erfolgt primär eine Reduktion der Nitrosogruppe.

aminderivat in üblicher Weise nitrosierend, wobei das *N*-Nitroso-hydroxylamin entsteht. Dieses wird schließlich als Magnesiumsalz aus dem Reaktionsgemisch abgeschieden.



Für diesen Ablauf der Reaktion spricht die Isolierung der *N*-Alkyl- bzw. Cycloalkyl-hydroxylamine, die auf andere Weise nicht erklärt werden kann, die Bildung von Cyclohexanon und Benzaldehyd als Oxydationsprodukte der Grignard-Verbindungen sowie der Verbrauch an Grignard-Reagens.

2. Einwirkung von Stickstoffmonoxyd auf Cyclohexyl- und Benzylmagnesiumchlorid

Nach J. Sand und F. Singer¹¹⁾ entstehen beim Einleiten von Stickstoffmonoxyd in ätherische Lösungen von Phenyl- und Methylmagnesiumbromid die entsprechenden *N*-Nitroso-hydroxylamine $\text{R}-\text{N}-\text{OH}$. Auch die von W.

Traube¹²⁾ beschriebene Reaktion von Ketonen bzw. Enolaten mit Stickstoffmonoxyd, die ebenfalls zu *N*-Nitroso-hydroxylaminen führt, entspricht im Prinzip der Reaktion von Sand und Singer.

Wir haben diese Reaktion mit Erfolg auf das Cyclohexyl- und Benzylmagnesiumchlorid übertragen und erhielten auch auf diesem Wege die oben beschriebenen *N*-Nitroso-hydroxylamine II und III in Ausbeuten bis zu 20 % d. Th., bezogen auf Cyclohexyl- bzw. Benzylmagnesiumchlorid. Auch hier tritt gelegentlich – vermutlich durch die Anwesenheit von nitrosen Gasen, die sich während des Aufarbeitens gebildet haben können – beim Abziehen des Äthers spontane Zersetzung von II zum Bis-[nitroso-cyclohexan] (I) ein. Man fällt daher II und III vorteilhaft zunächst als Ammonium- oder Alkylammoniumsalze (siehe unten).

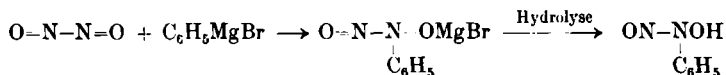
Als weiteres Reaktionsprodukt entsteht bei dieser Reaktion im Falle des Cyclohexylmagnesiumchlorids *N*-Cyclohexyl-hydroxylamin in einer Ausbeute von etwa 6 % d. Th.; beim Benzylmagnesiumchlorid dagegen läßt sich statt

¹¹⁾ Liebigs Ann. Chem. **329**, 190 [1903].

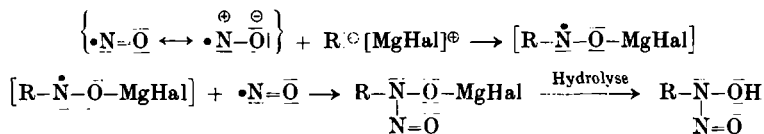
¹²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 1507, 3291 [1894]; **28**, 1785, 2297 [1895].

N-Benzyl-hydroxylamin eine geringe Menge *N,N*-Dibenzyl-hydroxylamin und sein Hydrochlorid isolieren.

J. Sand und F. Singer¹¹⁾ erklärten die Reaktion von Stickstoffmonoxyd mit Grignard-Verbindungen mit einer Addition der metallorganischen Verbindung an dimeres Stickstoffmonoxyd:

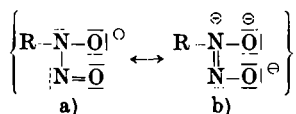


Da aber das Stickstoffmonoxyd, soweit bisher bekannt ist¹³⁾, bei Normaldruck und Zimmertemperatur monomer vorliegt, ist obige Formulierung wenig wahrscheinlich. Wir möchten daher einen anderen Reaktionsmechanismus vorschlagen, von monomerem, mit einem Einzelelektron behafteten Stickstoffmonoxyd ausgehend, unter primärer Addition der Grignard-Verbindung an die Doppelbindung. Das am Stickstoff verbleibende Einzelelektron sättigt sich danach mit einer weiteren Molekel Stickstoffmonoxyd ab unter Bildung des *N*-Nitroso-hydroxylamin-Derivates:



4. Salzbildung des *N*-Nitroso-*N*-cyclohexyl-(II) und des *N*-Nitroso-*N*-benzyl-hydroxylamins (III)

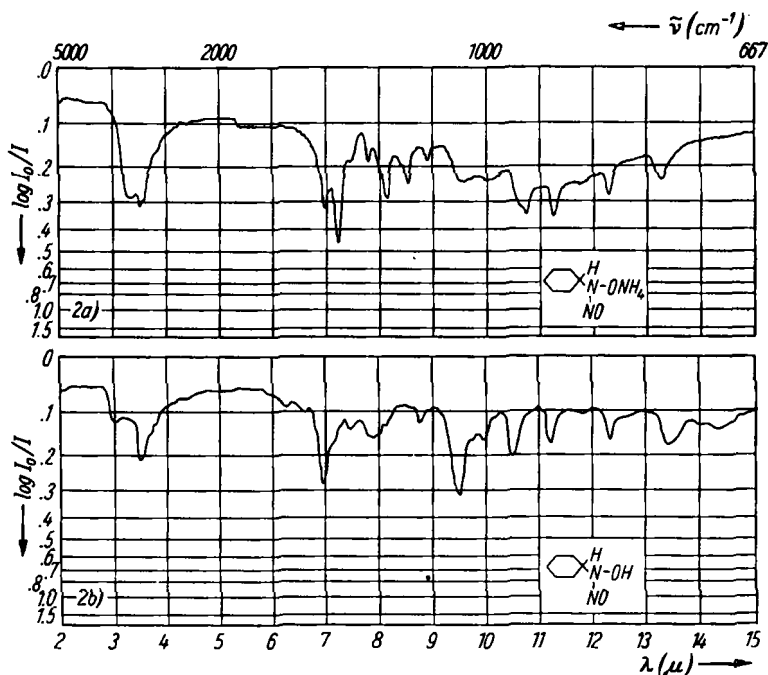
Während sich II im Gegensatz zu III und anderen bekannten *N*-Nitroso-hydroxylaminen in verdünnten wäßrigen Laugen nicht löst, erfolgt die Salzbildung sehr leicht und praktisch quantitativ in ätherischer Lösung mit gasförmigem Ammoniak und Aminen wie Methylamin, Cyclohexylamin und Dicyclohexylamin, jedoch nicht mit aromatischen Aminen. Die beständigen und farblosen Salze sind alle wasserlöslich. Eine $0.47 \cdot 10^{-4} m$ Lösung des Cyclohexylammoniumsalzes von II erhöht die Leitfähigkeit destillierten Wassers um eine Zehnerpotenz. Beim Ansäuern der wäßrigen Salzlösung scheidet sich das freie *N*-Nitroso-*N*-cyclohexyl-hydroxylamin wieder ab und kann durch Abfiltrieren und Nachäthern der Mutterlauge quantitativ zurückgewonnen werden. Die Konstitution der Salze läßt sich außerdem beweisen durch Analyse und Molekulargewichtsbestimmung, sowie durch ihre UV-^{5a)} (Abbild. 1) und IR-Spektren (Abbild. 2).



¹³⁾ Siehe z. B. H. Remy, Lehrbuch der anorgan. Chemie, 5. Aufl., Bd. I, S. 123f., Akad. Verlagsges., Leipzig 1950; Gmelins Handbuch der anorgan. Chemie, 8. Aufl., System Nr. 4, S. 687f., Verlag Chemie, Berlin 1936. L. d'Or, A. de Latre u. P. Tarte, J. chem. Physics 19, 1064 [1951], wollen allerdings aus dem Auftreten von sehr schwachen Banden im UV-Spektrum des NO auf die Anwesenheit von N_2O_2 schließen.

Die bei den Ammoniumsalzen von II und III zu beobachtende Rotverschiebung der längstwelligen UV-Bande dürfte auf die Mesomerie der Anionen zurückzuführen sein¹⁴⁾.

Die IR-Banden des freien *N*-Nitroso-*N*-cyclohexyl-hydroxylamins bei 3.00 und 9.50 μ sind verschwunden; dafür zeigt das Ammoniumsalz neue Banden bei 3.25 und 7.22 μ , die nach F. A. Miller und Ch. H. Wilkins¹⁵⁾ einem Ammoniumsalz zugeordnet werden dürfen. Ganz analog bildet das *N*-Nitroso-*N*-benzyl-hydroxylamin (III) mit den genannten Aminen wasserlösliche Salze, aus deren Lösungen sich III durch Ansäuern praktisch quantitativ wieder abscheidet.



Abbild. 2a. IR-Spektrum von *N*-Nitroso-*N*-cyclohexyl-hydroxylamin-ammoniumsalz (KBr-Pastille)

Abbild. 2b. IR-Spektrum von *N*-Nitroso-*N*-cyclohexyl-hydroxylamin (KBr-Pastille)

Wie dies schon vom Ammoniumsalz des *N*-Nitroso-*N*-phenyl-hydroxylamins („Cupferron“) bekannt ist¹⁶⁾, bilden auch die hier genannten Ammonium-, Alkylammonium- und Cycloalkylammoniumsalze von II und III schwer lösliche Metallsalze, so z. B. das lila Kupfer(II)-Salz (IV), das gelbe Eisen(III)-Salz, das rote Kobalt(II)-Salz, sowie farblose Salze des Silbers,

¹⁴⁾ Vergl. auch G. Kortüm u. B. Finckh, Z. physik. Chem., Abt. B 48, 47 [1940].

¹⁵⁾ Analytic. Chem. 24, 1253 [1952].

¹⁶⁾ O. Baudisch, Chemiker-Ztg. 33, 1298 [1909]; Dtsch. Reichs-Pat. 227 659, 25. 12. 1908, Erf. O. Baudisch; Friedl. X, 125.

Aluminiums und anderer Metallionen. Die Fällung des wohl definierten, in Wasser und verd. Säuren unlöslichen Kupfersalzes (IV) erfolgt bei Einhaltung gewisser Bedingungen quantitativ (im Filtrat lassen sich mit Schwefelwasserstoff keine Kupferionen mehr nachweisen). IV kann im Gegensatz zur Cupferron-Methode nach dem Trocknen bei 110° direkt ausgewogen werden. Eine Untersuchung dieser Fällungsreaktion, auch mit anderen als den genannten Metallionen, ist im Gange, hierüber sowie über die Übertragung der in dieser Arbeit beschriebenen Reaktionen auf andere metallorganische Verbindungen berichten wir zu gegebener Zeit.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemie sind wir für die Unterstützung unserer Arbeiten dankbar. Der Direktion der Badischen Anilin- & Sodafabrik A. G., Ludwigshafen, insbesondere den Herren Proff. C. Wurster und W. Reppe, sind wir für die besondere Förderung unserer Arbeiten sehr dankbar. Ferner danken wir Hrn. Prof. Dr. W. Hückel für die Gastfreundschaft in seinem Institut.

Beschreibung der Versuche

1. Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Cyclohexylmagnesiumchlorid

a) *N*-Nitroso-*N*-cyclohexyl-hydroxylamin (II): Zu einer Lösung von 6.65 g (0.102 Mol) Nitrosylchlorid¹⁷⁾ in 70 ccm absol. Äther gibt man unter heftigem Rühren und Kühlen auf etwa -30° nach und nach solange eine äther. Lösung von Cyclohexylmagnesiumchlorid¹⁸⁾, bis der sich sofort bildende Niederschlag und die flüssige Phase farblos erscheinen; hierzu benötigt man etwa 125 ccm (0.155 Mol) Grignard-Reagens. Nach dem Erwärmen des Reaktionsgemisches auf etwa 0° nutschts man den farblosen Niederschlag ab und wäscht mit wenig kaltem Äther nach. Trägt man den Niederschlag (24.9 g) unter Kühlung in verd. Salzsäure ein, so geht er unter Erwärmung und Entweichen von nitrosen Gasen teilweise in Lösung; gleichzeitig bildet sich ein Öl. Dieses wird in Äther aufgenommen und die wäßr. Phase nachgeäthert. Die vereinten gelb gefärbten Ätherlösungen werden mit Natriumsulfat getrocknet.

Aus dieser Ätherlösung fallen beim Einleiten von gasförmigem, trockenem Ammoniak praktisch quantitativ farblose, verfilzte Nadeln, die, an der Luft getrocknet, bei 128–130° (Zers.) schmelzen (aus Petroläther umkristallisiert, Schmp. 136–137°). Ausb. 4.15 g *N*-Nitroso-*N*-cyclohexyl-hydroxylamin-ammoniumsalz (51% d. Th., bezogen auf Nitrosylchlorid).

$\text{NH}_4[\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2]$ (161.1) Ber. C 44.73 H 9.36 N 26.08

Gef. C 45.0 H 9.4 N 26.3 Mol.-Gew. 158 (in Benzol)

Aus der äther. Mutterlauge erhält man nach dem Abdunsten noch 0.01 g des Ammoniumsalzes.

Eine Lösung von 1.30 g des Ammoniumsalzes in wenig Wasser gibt beim Ansäuern mit 2*n* HCl eine ölige Abscheidung, die nach Anreiben sehr rasch kristallisiert; sie wird abfiltriert und abgepreßt. Die Mutterlauge wird zweimal nachgeäthert und der Äther nach Trocknen mit Natriumsulfat bei Zimmertemp. abgedunstet. Dieser ölige Rückstand kristallisiert nach Anreiben oder Animpfen ebenfalls in schönen Oktaedern langsam durch. Schmp. 42–43°, nach dem Umkrist. aus wenig Cyclohexan Schmp. 44–45°. Ausb. 1.02 g (89% d. Th.) *N*-Nitroso-*N*-cyclohexyl-hydroxylamin (II). Die Gesamtausbeute an II beträgt 46% d. Th., bezogen auf NOCl. II zeigt in charakteristischer Weise die Liebermannsche Nitrosoreaktion; die Verbindung ist, besonders in verschlossenen Gefäßen, nicht lange haltbar.

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ (144.1) Ber. C 49.98 H 8.39 N 19.43

Gef. C 49.5 H 8.1 N 19.1 Mol.-Gew. 137 (in Benzol)

¹⁷⁾ Dargestellt aus Nitrosylschwefelsäure und NaCl.

¹⁸⁾ Dargestellt nach Org. Syntheses, Coll. Vol. I, 188 [1941].

Anstatt Ammoniak kann man zur Fällung von II auch eine äther. Lösung von Cyclohexylamin, Dicyclohexylamin oder Methylamin verwenden. Man kann auch auf die Fällung mit einem Amin ganz verzichten und II direkt isolieren, indem man den Äther vorsichtig abzieht und den Rückstand bis zur Kristallisation sich selbst überläßt. Dabei kann sich jedoch die Substanz gelegentlich ohne ersichtlichen Anlaß unter heftiger Gasentwicklung zersetzen, wobei sich farblose Nadeln bilden, die, aus Aceton umkrist., bei 116–117° unter Blaufärbung schmelzen. Sie zeigen die Liebermannsche Nitrosoreaktion und können durch Analyse, Mol.-Gew., Mischprobe und IR-Absorption mit Bis-[nitroso-cyclohexan] (I)²⁾ identifiziert werden.

b) *N*-Cyclohexyl-hydroxylamin: Die nach der Zersetzung des ursprünglichen farblosen Niederschlags mit verd. Salzsäure und Abtrennung des dabei gebildeten Öles verbliebene wäßr. saure Lösung wird neutralisiert. Dabei scheiden sich farblose Kristalle ab, die in Äther aufgenommen werden. Die Mutterlauge wird mehrfach nachgeäthert, die vereinten Ätherauszüge mit Natriumsulfat getrocknet und das Solvens weitgehend abdestilliert. Nach dem Erkalten saugt man den gebildeten Kristallbrei ab. Durch Abdunsten der Mutterlauge erhält man eine weitere Menge Kristallisat. Ausb. 2.24 g *N*-Cyclohexyl-hydroxylamin (19% d. Th., bezogen auf 1 NOCl). Schmp. 132–133.5° (aus Petroläther umkrist., Schmp. 137–138°). Mit einem Vergleichspräparat erfolgt keine Depression, ammoniakalische Silbernitratlösung wird reduziert.

$C_6H_{13}ON$ (115.1) Ber. C 62.55 H 11.37 N 12.16 Gef. C 62.3 H 11.0 N 12.2

2. Einwirkung von Stickstoffmonoxyd auf Cyclohexylmagnesiumchlorid

a) *N*-Nitroso-*N*-cyclohexyl-hydroxylamin (II): In 100 ccm einer 1.05 *n* äther. Lösung von Cyclohexylmagnesiumchlorid (= 0.105 Mol) leitet man während etwa 1 Stde. unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß und heftigem Rühren einen kräftigen Strom von Stickstoffmonoxyd¹⁹⁾ (6.5 l/Stde.) ein. Dabei scheidet sich unter gelindem Erwärmen sehr schnell ein Niederschlag ab. Durch gelegentliches Kühlen mit Wasser sorgt man dafür, daß der Äther nicht zum Sieden kommt. Sobald der Gilman-Test²⁰⁾ negativ ist, wird das Reaktionsgefäß mit Stickstoff gespült, der farblose Niederschlag abgesaugt und getrocknet (19.34 g). Man arbeitet, wie bei 1a) beschrieben, weiter auf und erhält 2.95 g (20% d. Th.) *N*-Nitroso-*N*-cyclohexyl-hydroxylamin vom Schmp. 42–43°. Mit einem Vergleichspräparat erfolgt keine Depression.

Arbeitet man, wie unter 1b) beschrieben, weiter auf, so erhält man 0.70 g (6% d. Th.) *N*-Cyclohexyl-hydroxylamin vom Schmp. 125° (nach dem Umkristallisieren aus Petroläther Schmp. 136–137°). Mit einem auf anderem Wege hergestellten Vergleichspräparat erfolgt keine Schmp.-Depression.

Eine Lösung von 1.15 g *N*-Cyclohexyl-hydroxylamin²¹⁾ in wenig verd. Salzsäure wird unter Kühlen (Eis/Kochsalz) mit einer Lösung von 0.70 g Natriumnitrit in Wasser versetzt. Man achtet auf saure Reaktion. Nach 15 Min. wird die trübe Lösung mehrmals ausgeäthert und das Solvens nach dem Trocknen mit Natriumsulfat i. Vak. abgezogen. Aus dem öligen Rückstand kristallisieren nach dem Animpfen oder Anreiben nach einiger Zeit Oktaeder, die nach dem Abpressen auf Ton bei 42–43° schmelzen (aus wenig Cyclohexan umkrist., Schmp. 44–45°). Ausb. 0.22 g II (15% d. Th.),

¹⁹⁾ Dargestellt aus Na-Nitrit und 4*n* H₂SO₄ in einem Kipp-Apparat.

²⁰⁾ H. Gilman u. F. Schulze, J. Amer. chem. Soc. 47, 2002 [1925]; vergl. G. Witte, Angew. Chem. 63, 243 [1940].

²¹⁾ Dargest. nach G. Vayon u. A. L. Berton, Bull. Soc. chim. France [4] 87, 301

leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton, Essigester, Ligroin, Äther, weniger leicht in Petroläther und Cyclohexan, schwer löslich in Wasser, wäBr. Laugen und verd. Säuren, in starker Salzsäure löst sich II und kann daraus nach dem Verdünnen mit Wasser quantitativ zurückgewonnen werden. Nach Mischprobe, Analyse, UV- und IR-Spektrum ist sie völlig identisch mit der durch Einwirkung von NOCl bzw. NO auf Cyclohexylmagnesiumchlorid erhaltenen Verbindung II.

$C_6H_{12}O_2N_2$ (144.1) Ber. C 49.98 H 8.39 N 19.43 Gef. C 50.1 H 8.3 N 19.3

4. Umwandlung von II in Bis-[nitroso-cyclohexan] (I)

0.344 g II werden in 3 ccm Eisessig gelöst und unter Kühlen mit 1 Tropfen konz. Salpetersäure versetzt. Unter starker Gasentwicklung färbt sich die Lösung blau und nach einiger Zeit gelb. Das Gas (34.3 ccm, red. auf 0° und 760 Torr), über einer gesättigten wäBrigen Kochsalzlösung aufgefangen, besteht aus 27% Distickstoffmonoxyd, 68% Stickstoff und 5% Sauerstoff²²⁾. Man versetzt mit 50 ccm Wasser, äthert mehrfach aus und dampft den Auszug nach dem Trocknen weitgehend ein. Den Rückstand läßt man auf einem Uhrglas abdunsten und preßt die abgeschiedenen farblosen Nadeln auf Ton ab. Schmp. 109–111°; nach Umkristallisieren aus Aceton Schmp. 116–117°, mit Bis-[nitroso-cyclohexan] keine Depression. Der Liebermann-Test ist positiv. Ausb. 0.070 g (26% d. Th.).

5. Salzbildung von II

a) Cyclohexylammoniumsalz: Zu einer Lösung von 0.290 g II in absol. Äther gibt man rasch 0.200 g einer Lösung von Cyclohexylamin in absol. Äther. Die sofort fallenden farblosen verfilzten Nadeln werden abgesaugt und mit wenig Äther gewaschen. Schmp. 164–165° (Zers.) (aus Äthanol umkrist.). Ausb. 0.470 g (96% d. Th.).

$[C_6H_{14}N][C_6H_{11}O_2N_2]$ (243.2) Ber. C 59.24 H 10.36 O 13.18 N 17.27

Gef. C 59.4 H 10.4 O 13.2 N 16.9

Mol.-Gew. 258 (in Benzol)

Das Salz ist löslich in Wasser, durch Ansäuern der wäBr. Lösung erhält man II praktisch quantitativ zurück.

In analoger Weise können folgende farblose Mono- und Dialkyl-ammoniumsalze von II dargestellt werden:

Methylammoniumsalz Schmp. 144–146° (Zers.)

Dicyclohexylammoniumsalz „ 144–145° (Zers.)

Alle diese Salze sind in Wasser löslich, die Löslichkeit nimmt jedoch mit der Größe des aliphatischen Restes ab. Keine Salzbildung erfolgt unter den obigen Bedingungen mit aromatischen Aminen wie Anilin, Methyl- und Dimethyl-anilin.

b) Elektrische Leitfähigkeit des Cyclohexylammoniumsalzes: Der Widerstand einer Lösung von 0.0115 g = 0.00047 Mol des Salzes in 10 ccm dest. Wasser wurde mit einer Wheatstoneschen Brücke gemessen. Gefunden wurden:

Blindwert des Wassers: 14900 Ohm, $\kappa = 0.67 \times 10^{-4} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

Lösung des Salzes: 1710 Ohm, $\kappa = 0.58 \times 10^{-3} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

also $\kappa = 0.58 \times 10^{-3} - 0.67 \cdot 10^{-4} = 0.51 \cdot 10^{-3} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

$$\text{Äquivalentleitfähigkeit: } \Lambda = \frac{1000 \cdot \kappa}{c \cdot n_e} = \frac{0.51}{0.0047} = 108$$

hierbei bedeuten

κ = spezif. Leitfähigkeit c = Konzentration in Mol/l n_e = elektrochem. Wertigkeit = 1

6. Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Benzylmagnesiumchlorid

a) *N*-Nitroso-*N*-benzyl-hydroxylamin (III): Zu einer auf –30° bis –40° gekühlten Lösung von 6.10 g \approx 0.093 Mol Nitrosylchlorid in 150 ccm absol. Äther gibt man unter heftigem Rühren nach und nach solange eine 1.27 *n* Benzylmagnesium-

²²⁾ Für die IR-spektroskopische Analyse des Gasgemisches danken wir Hrn. Dr. H. Kienitz, Badische Anilin- & Sodafabrik A. G., Ludwigshafen.

chlorid-Lösung, bis der Gilman-Test positiv und Lösung wie Niederschlag farblos sind. Hierzu benötigt man etwa 95 ccm = 0.12 Mol Grignard-Reagens. Nach Erwärmen des Reaktionsgemisches auf etwa 0° saugt man den Niederschlag (A) ab und trägt ihn in gekühlte 2*n* HCl ein; dabei geht er unter Entwicklung von wenig nitrosen Gasen teilweise in Lösung; gleichzeitig scheidet sich ein gelbliches Öl ab. Dieses wird in Äther aufgenommen, die wäßr. Phase (B) mehrmals nachgeäthert. Die äther. Mutterlauge des Niederschlages A wird ebenfalls mit 2*n*HCl behandelt, die salzsaure Phase noch 2mal nachgeäthert. Die salzsaure Lösung wird zu B gegeben. Alle Ätherlösungen werden vereinigt und von einem farblosen Niederschlag (C) abfiltriert. Man trocknet mit Natriumsulfat und leitet bis zur Sättigung gasförmiges trockenes Ammoniak ein. Der hierbei ausfallende farblose Kristallbrei von *N*-Nitroso-*N*-benzyl-hydroxylamin-ammoniumsalz wird abgesaugt, mit wenig Äther nachgewaschen und an der Luft getrocknet. Schmp. 139–141° unter Zers., leicht löslich in Wasser.

Ausb. 3.58 g = 0.021 Mol = 46% d. Th. (bezogen auf 2NOCl).

NH₄[C₇H₇O₂N₂] (169.1) Ber. C 49.71 H 6.51 N 24.84 Gef. C 49.8 H 6.8 N 24.6

An Stelle von Ammoniak kann die Fällung auch mit Cyclohexylamin und Dicyclohexylamin vorgenommen werden. 3.55 g des Ammoniumsalzes werden in etwas Wasser gelöst und mit wenig 2*n*HCl versetzt. Der dabei ausfallende, fast farblose Niederschlag wird abgesaugt und auf Ton abgepreßt. Die wäßr. Mutterlauge wird mehrfach ausgeäthert, der Äther getrocknet und bei Zimmertemperatur i. Vak. abgezogen. Der Rückstand kristallisiert nach dem Anreiben oder Animpfen schnell durch. Ausbeute an *N*-Nitroso-*N*-benzyl-hydroxylamin (III) 2.73 g (86% d. Th.). Schmp. 74–76°; mit einem auf anderem Wege⁸⁾ hergestellten Vergleichspräparat erfolgt keine Schmp.-Depression.

b) *N*-Benzyl-hydroxylamin: Die wäßrige Phase B wird mit festem Natriumcarbonat neutralisiert und erschöpfend ausgeäthert. Nach Trocknen und Abdestillieren des Äthers erhält man im Rückstand *N*-Benzyl-hydroxylamin, das langsam durchkristallisiert. Ausb. 1.33 g (12% d. Th., bezogen auf NOCl). Schmp. 46–49°, nach dem Umkristallisieren aus Petroläther, Schmp. 55.5–56.5°. Mit einem nach R. Behrend und K. Leuchs⁹⁾ hergestellten Vergleichspräparat erfolgt keine Schmp.-Depression. Die Verbindung ist löslich in verd. Salzsäure und reduziert ammoniakal. Silbernitratlösung. Eine Probe, in verd. Salzsäure gelöst, läßt sich mit Bromwasser zu Bis-[ω-nitroso-toluol] oxydieren²³⁾. Letzteres wird durch die Mischprobe identifiziert.

c) *N,N*-Dibenzyl-hydroxylamin-hydrochlorid: Der bei a) zurückbleibende Niederschlag C, perlmuttartig glänzende, in Wasser, Säuren, und den meisten organ. Lösungsmitteln außer Alkohol schwer lösliche, farblose Blättchen vom Schmp. 178–179° (aus Aceton), erweist sich durch Analyse, IR-Spektrum, Misch-Schmelzpunkt und seine Eigenschaften identisch mit dem von C. Schramm¹⁰⁾ erstmalig beschriebenen *N,N*-Dibenzyl-hydroxylamin-hydrochlorid. Ausb. 0.14 g.

C₁₄H₁₅ON·HCl (249.7) Ber. C 67.33 H 6.46 N 5.61 Cl 14.20
Gef. C 67.0 H 6.5 N 5.4 Cl 14.5

Die bei a) nach Abtrennen des Ammoniumsalzes von III verbliebene äther. Mutterlauge ergibt nach Einengen und fraktionierter Destillation 1.65 g einer Flüssigkeit vom Sdp.₁₀ 63°, die sich als Benzaldehyd identifizieren läßt (2,4-Dinitrophenyl-hydrason), ferner 1.28 g Dibenzyl vom Sdp.₁ 90°; Schmp. 51–52°, Mischprobe ohne Depression. Das Dibenzyl stammt gemäß Blindversuch aus der Grignard-Lösung, nicht aus der Reaktion mit Nitrosylchlorid.

7. Einwirkung von Stickstoffmonoxyd auf Benzylmagnesiumchlorid

a) *N*-Nitroso-*N*-benzyl-hydroxylamin (III): In 50 ccm einer 1.27*n* äther. Benzylmagnesiumchlorid-Lösung (0.065 Mol), verdünnt mit 100 ccm absol. Äther, leitet man unter Außenkühlung mit Wasser, Luft- und Feuchtigkeitsausschluß und Rühren

²³⁾ Vergl. C. Kjellin u. K. G. Kuylenstjerna, Ber. dtsch. chem. Ges. 80, 1897 [1897].

einen Strom von 6.5 l/Stde. Stickstoffmonoxyd ein, bis der Gilman-Test negativ ist (etwa 50 Min.). Nachdem man mit Stickstoff einige Min. gespült hat, saugt man den ausgefallenen gelblichen Niederschlag rasch ab und wäscht mit wenig kaltem absol. Äther nach. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie bei 6a) beschrieben. Auch hier bleibt ein unlöslicher Niederschlag C. Ausb. 1.99 g (0.012 Mol = 18% d. Th.) *N*-Nitroso-*N*-benzyl-hydroxylamin-ammoniumsalz (bezogen auf die Grignard-Verbindung) vom Schmp. 136–139° (Zers.). Mit dem bei 6a) isolierten Produkt erfolgt keine Schmp.-Depression.

0.60 g des Ammoniumsalzes werden, wie bei 6b) angegeben, in *N*-Nitroso-*N*-benzyl-hydroxylamin (III) übergeführt. Ausb. 0.48 g (89% d. Th.), Schmp. 76–77°; mit einem Vergleichspräparat erfolgt keine Schmp.-Depression.

b) *N,N*-Dibenzyl-hydroxylamin: Die wäßrige Phase B wird mit Natriumcarbonat neutralisiert und erschöpfend ausgeäthert. Der Äther-Rückstand liefert eine farblose, etwas feuchte Kristallmasse, die nach dem Abpressen auf Ton und Umkristallisieren aus Petroläther bei 122–123° schmilzt und in wenig Alkohol als Lösungsvermittler eine ammoniakalische Silbernitratlösung reduziert. Mit einem nach C. Schramm¹⁰⁾ hergestellten *N,N*-Dibenzyl-hydroxylamin erfolgt keine Schmp.-Depression. Ausb. 0.22 g.

N-Benzyl-hydroxylamin läßt sich nicht nachweisen.

c) *N,N*-Dibenzyl-hydroxylamin-hydrochlorid: Der bei 7a) zurückbleibende Niederschlag C ist mit dem in 6c) beschriebenen Produkt nach Schmp.- und Misch-Schmp. sowie chemischen Eigenschaften völlig identisch. Ausb. 0.43 g.

d) Dibenzyl: Aus der bei 7a) nach Abtrennen des Ammoniumsalzes von III verbleibenden äther. Mutterlauge erhält man nach Abdestillieren des Lösungsmittels Dibenzyl, das aus dem Rückstand langsam auskristallisiert. Die etwas feuchten Kristalle werden auf Ton abgepreßt. Ausb. 0.69 g vom Schmp. 46–49°, nach dem Umkristallisieren aus Äthanol Schmp. 51–52° (Mischprobe!).

Das Dibenzyl stammt aus der Grignard-Lösung und ist nicht im Verlaufe der Reaktion mit Stickstoffmonoxyd entstanden. (Die eingesetzten 50 ccm Grignard-Lösung enthalten, wie ein besonderer Versuch zeigt, 0.70 g Dibenzyl.)

8. Alkyl- und Cycloalkylammoniumsalze von III

Durch Zugabe einer absol. ätherischen Lösung desamins zu einer Lösung von reinem III in absol. Äther erhält man außer dem schon beschriebenen Ammoniumsalz folgende farblose, in Äther und den meisten organ. Lösungsmitteln schwer löslichen Salze, die sich aus Äthanol umkristallisieren lassen:

	Schmp. (Zers.)
Methylammoniumsalz	136–138°
Cyclohexylammoniumsalz	163–164°
Dicyclohexylammoniumsalz	142–143°