

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT

90. Jahrg. Nr. 7

S. 1179—1388

HORST METZGER und EUGEN MÜLLER

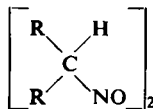
Über Nitrosoverbindungen, VI¹⁾ZUR PHOTOCHEMISCHEN NITROSIERUNG ALIPHATISCHER UND
CYCLOALIPHATISCHER KOHLENWASSERSTOFFE
MIT STICKSTOFFMONOXYD UND CHLOR

Aus dem Institut für Angewandte Chemie der Universität Tübingen

(Eingegangen am 9. November 1955)

Die Nitrosierung aliphatischer und cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffe mit Stickstoffmonoxyd und Chlor ist von der Wellenlänge des eingestrahlteten Lichtes abhängig. Als besonders wirksam erweist sich der Bereich von etwa 380 bis 420 m μ . Dies beweist, daß die Reaktion — wie schon früher vermutet — mit der Photolyse des eingeleiteten Chlors in Atome beginnt.

In der III. Mitteilung über Nitrosoverbindungen²⁾ haben wir über die Bildung von prim. und sek. aliphatischen und cycloaliphatischen Bis-Nitrosoverbindungen durch Einwirkung von Stickstoffmonoxyd und Chlor in geeignetem Verhältnis auf aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe berichtet. Diese Reaktion bedarf der Einwirkung des Lichts. Auf Anregung und mit Unterstützung der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK, AG., Ludwigshafen, untersuchten wir die Abhängigkeit unserer Reaktion von der Wellenlänge des eingestrahlteten Lichtes. Zu diesem Zwecke filterten wir mit Hilfe von Jenaer Filterglas (Schott & Gen., Mainz) und Filterlösungen gewisse von uns spektralphotometrisch kontrollierte Wellenlängenbereiche aus und ließen das so gefilterte Licht einer Quecksilberhochdruckdampflampe S 81 (Quarzlampengesellschaft Hanau) zur Wirkung kommen. Als Untersuchungsbeispiel wählten wir die Nitrosierung des Cyclohexans und ließen diese Reaktion mit wechselnden Lichtfiltern unter sonst standardisierten Bedingungen ablaufen (Methodisches siehe im Versuchsteil).

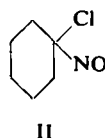
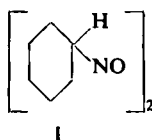
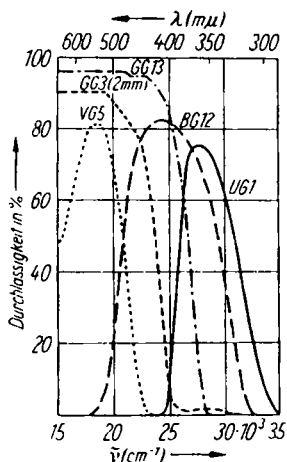


¹⁾ V. Mitteil.: EUGEN MÜLLER und H. METZGER, Chem. Ber. **89**, 396 [1956].

²⁾ EUGEN MÜLLER und H. METZGER, Chem. Ber. **88**, 165 [1955]; Dtsch. Bundes-Pat. 958840, 31. 3. 1954/28. 2. 57, Erf.: EUGEN MÜLLER, H. METZGER, D. FRIES.

Die verwendeten Jenaer Farbfiltergläser und ihre Durchlässigkeit zeigt Tab. 1; Abbild. 1 gibt die mit Hilfe eines Zeiß-Spektralphotometers gegen Luft gemessene prozentuale Durchlässigkeit der einzelnen Filter wieder.

Läßt man nun auf 300 ccm Cyclohexan bei 14–15° während 2½ Stdn. ein Gemisch von stündlich 0.30 / Chlor und 2.55 / Stickstoffmonoxyd (Verhältnis 1:8) einwirken und belichtet gleichzeitig mit dem gefilterten Licht der Quecksilberhochdruckdampflampe S 81, so erhält man nach dem üblichen Aufarbeiten²⁾ die in Tab. 1 angegebenen Ausbeuten an Bis-[nitroso-cyclohexan] (I) und 1-Chlor-1-nitroso-cyclohexan (II).



Die Ausbeuten an II haben wir auch hier wieder photometrisch bestimmt.

Abbild. 1. Durchlässigkeit von Jenaer Filterglas in %; Schichtdicke 1 mm, bei GG 3 jedoch 2 mm

Tab. 1. Einwirkung von NO und Cl₂ auf 300 ccm (240 g) Cyclohexan bei verschiedenen Wellenlängen

Filter	Schicht- dicke in mm	durchlässiger Wellenlängenbereich (> 20% Durch- lässigkeit)	Ausbeuten in g I	Ausbeuten in g II
ohne		≥ 310 mμ	2.73	0.66
UG 1	1	312 – 380 mμ	0.09	—
BG 12	1	334 – 480 mμ	1.50	0.22
GG 13	1	≥ 380 mμ	2.30	0.34
GG 3	2	≥ 420 mμ	0.36	0.10
VG 5	1	≥ 460 mμ	—	—

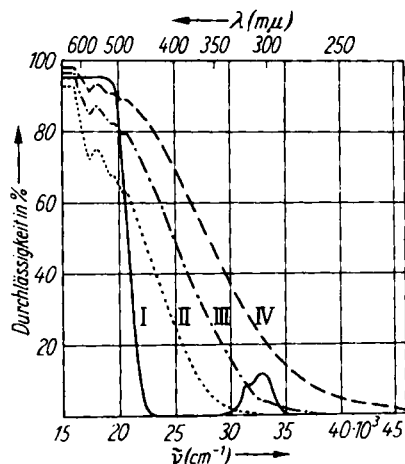
Infolge Absorption (vgl. Abbild. 1) und Reflexion von Lichtquanten durch die verwendeten Filterglasscheiben können die ohne diese Filtergläser erzielten Ausbeuten an I und II auch im günstigsten Falle (Filter GG 13) nicht erreicht werden.

Außer den angegebenen Filtergläsern kam eine Lösung von „Rapidfiltergelb“ — einem tartrazinähnlichen, wasserlöslichen, gelben Farbstoff³⁾ — zur Anwendung. Eine 0.025-proz. Lösung des Farbstoffs in Wasser erweist sich zunächst durchlässig für Wellenlängenbereiche ≥ 470 mμ⁴⁾ (Schichtdicke 0.5 cm). Bei der Reaktion jedoch, bei der aus apparativen Gründen die Quecksilbertauchlampe direkt in diese Filterlösung taucht, die ihrerseits von außen mit Wasser gekühlt wird, verfärbt sich

³⁾ SCHULTZ, Farbstofftabellen, 7. Aufl. Bd. 1, S. 301, Akad. Verlagsges., Leipzig 1931.

⁴⁾ Vgl. auch A. HÜBL, Die Lichtfilter, 3. Aufl. S. 32, Beilage Ib, Verlag W. Knapp, Halle 1927.

die zunächst gelbe Lösung. Die nach $2\frac{1}{2}$ Stdn. gelbbraun gefärbte 0.025-proz. Filterlösung ist nunmehr schon für Wellenlängen ≥ 350 m μ durchlässig. Weiteres Belichten unter den angegebenen Bedingungen ändert die Absorption dann praktisch nicht mehr. Abbild. 2 zeigt die Durchlässigkeitskurven der ursprünglichen 0.025-proz. Lösung sowie der zersetzten Lösung in verschiedenen Konzentrationen.



Abbild. 2. UV-Absorption von Rapidfiltergelb (Schichtdicke 5 mm)

- I unzersetzte Lösung 0.050 Gew.-% in Wasser
 II zersetzte Lösung 0.050 Gew.-% in Wasser
 III zersetzte Lösung 0.025 Gew.-% in Wasser
 IV zersetzte Lösung 0.012 Gew.-% in Wasser

Wir haben auch die Wirkung dieser zersetzten, gelbbraunen Filterlösung in verschiedenen Konzentrationen bei unserer Reaktion untersucht und dabei die in Tab. 2 enthaltenen Ergebnisse erzielt:

Tab. 2. Einwirkung von NO und Cl₂ auf 300 ccm (240 g) Cyclohexan unter Belichtung und Verwendung einer Lösung von „Rapidfiltergelb“³⁾

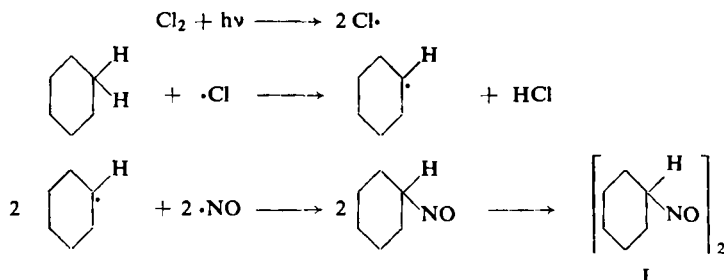
Konzentration in Gew.-% der zers. Filterlösung	Schicht- dicke in mm	durchgelassener Wellenlängen- bereich (> 20 %)	Durch- lässigkeit bei 400 m μ in %	Ausbeuten in g	
				I	II
0.050	5	> 390 m μ	25	0.54	—
0.025	5	> 340 m μ	50	1.35	0.30
0.012	5	> 310 m μ	70	2.40	0.40

DISKUSSION DER VERSUCHSERGEBNISSE

Schon in einer früheren Arbeit^{2,5)} brachten wir unsere Überzeugung zum Ausdruck, daß es sich bei der von uns gefundenen Nitrosierung von aliphatischen und cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen mit Stickstoffmonoxyd, Chlor und UV-

⁵⁾ Siehe auch EUGEN MÜLLER und H. METZGER, Chem. Ber. 87, 1282 [1954].

Licht um eine Reaktion handelt, die durch photochemische Bildung von Chloratomen eingeleitet wird und vermutlich nach folgendem Schema abläuft:



Hierbei wäre allerdings der sichere Beweis für das Auftreten von instabilen freien Cyclohexylradikalen durch entsprechende Untersuchungen noch zu erbringen.

Um die Reaktion im aufgezeigten Sinne ablaufen zu lassen, muß man also der Chlormolekel einen Energiebetrag mindestens in Höhe ihrer Dissoziationsenergie (57 kcal⁶⁾ und optischer Anregungsenergie, entsprechend einer Wellenlänge der Konvergenzstelle, zuführen. Sieht man von der kinetischen Energie der Chlormolekel ab, so bedeutet das, daß im Falle einer photochemischen Spaltung des Chlors Lichtquanten der Wellenlänge der Konvergenzstelle oder des Kontinuums des UV-Absorptionsspektrums des Chlors eingestrahlt werden müssen.

M. TRAUTZ und W. STÄCKEL⁷⁾ geben die rote Grenze des kontinuierlichen Absorptionstreifens des Chlors bei 400–410 m μ an. Nach exakten Messungen von H. KUHN⁸⁾ sowie H. v. HALBAN und K. SIEDENTOPF⁹⁾ jedoch liegt die Konvergenzstelle bei 478 m μ . (Die genaue Festlegung der Konvergenzstelle bereitet gewisse Schwierigkeiten¹⁰⁾, auf die wir hier nicht näher eingehen.)

Es wäre also zu erwarten, daß bei der von uns untersuchten Reaktion Licht einer Wellenlänge < 480 m μ besonders wirksam ist, oberhalb von etwa 480 m μ dagegen keine Reaktion eintritt¹¹⁾, es sei denn, die zusätzliche kinetische Energie reiche aus, die Dissoziationsenergie zu erreichen oder aber es genügten schon angeregte Chlormolekeln, um unter Bildung von Chlorwasserstoff Cyclohexylradikale zu bilden.

Wie aus den Tabellen 1 und 2 leicht zu ersehen ist, liegt nach den experimentellen Befunden der wirksame Wellenlängenbereich unterhalb von etwa 420 m μ . Oberhalb von 420 m μ (Filter GG 3 und VG 5) tritt die Reaktion nur noch in geringem Umfang, beziehungsweise überhaupt nicht ein. Eine Reaktion nur angeregter Chlormolekeln mit Cyclohexan erscheint uns daher als sehr unwahrscheinlich, dies um so mehr, als auch z. B. bei der im Prinzip ähnlichen photochemischen Bildung von

⁶⁾ H. KUHN, Z. Physik **39**, 77 [1926]; A. ELLIOT, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **127**, 638 [1930].

⁷⁾ Z. anorg. allg. Chem. **122**, 128 [1922].

⁸⁾ Naturwissenschaften **14**, 600 [1926]; Z. Physik **39**, 77 [1926].

⁹⁾ Z. physik. Chem. **103**, 85 [1933].

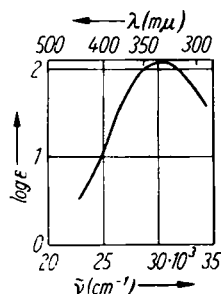
¹⁰⁾ Vgl. G. HERZBERG, Molecular Spektren and Molecular Structure, Bd I, 2. Aufl., S. 390 ff., D. van Nostrand Co., Inc., New York, Toronto, London 1950; siehe auch G. E. GIBSON, D. K. RICE und N. S. BAYLISS, Physic. Rev. **44**, 193 [1933].

¹¹⁾ Die Doppelanregung einer Chlormolekel, die auch dann noch zur Spaltung führen könnte, ist sehr unwahrscheinlich.

Bromwasserstoff aus Brom und Wasserstoff die Beteiligung angeregter Bromatome ausgeschlossen werden konnte¹²⁾. Wir sehen in dieser Tatsache einen weiteren Hinweis für unsere Annahme eines radikalischen Verlaufs unserer Nitrosierungsreaktion.

Im Bereich von etwa 420–480 m μ , in dem die Chlormolekel nach der Theorie noch in Atome gespalten werden sollte, tritt die Nitrosierung und Chlornitrosierung aliphatischer Kohlenwasserstoffe mit Stickstoffmonoxyd, Chlor und UV-Licht nach unseren Befunden stark zurück (vgl. Tab. 1). Diese auf den ersten Blick erstaunliche Tatsache läßt sich aber an Hand der UV-Absorptionskurve des Chlors (Abbild. 3) verstehen. Die Absorption geht im Gebiet zwischen 420 und 480 m μ stark zurück und damit auch die Zahl der durch die Lichtquanten gebildeten wirksamen Chloratome. Der Extinktionskoeffizient sinkt von etwa 10 auf 1 ab. Diese Verminderung der Konzentration an Chloratomen bedingt natürlich, entspr. dem oben angegebenen Reaktionsmechanismus, eine geringere Ausbeute an I und II.

Überblickt man Tab. 1, so fällt auf, daß auch Wellenlängen unterhalb von 380 m μ (Filter UG 1) praktisch unwirksam sind. Dies ist nicht ohne weiteres erklärlich, zumal das Absorptionsmaximum des Chlors in Cyclohexan, wie eine besondere Untersuchung zeigt, bei 330 m μ liegt (Abbild. 3)¹³⁾, die Wahrscheinlichkeit also am größten ist, daß die Chlormolekel mit einem Lichtquant einer Wellenlänge um 330 m μ unter völliger Spaltung in Atome reagiert. Eine befriedigende Erklärung können wir hier nicht geben.



Abbild. 3.
UV-Absorption von
Chlor in Cyclohexan
(λ_{\max} 330 m μ , $\epsilon = 120$)

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMIE und der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK, AG., Ludwigshafen, sowie ihrem Leiter der Forschung, Herrn Prof. Dr. W. REPPE, danken wir für die Unterstützung unserer Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

A. Apparatives

Unsere Anlage zur Untersuchung der Lichtabhängigkeit der Nitrosierung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit Stickstoffmonoxyd und Chlor besteht aus der bereits früher⁵⁾ beschriebenen Anordnung mit folgenden Abänderungen:

Die Strömungsmesser sind mit Wasser an Stelle von Manometeröl gefüllt, da letzteres mit Chlor langsam reagiert. Die Gasdrosseln sind auf Wasser umgeeicht.

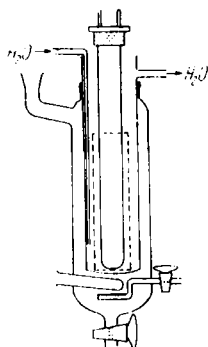
Die Begasungsapparatur selbst hat eine grundsätzliche Änderung erfahren (Abbild. 4). Sie hat einen äußeren Durchmesser von 65 mm und eine Länge von der Gasfritte bis zum seitlichen Ansatz von 185 mm. Der untere Teil, vom Thermometerfinger bis zum unteren Schliffhahn, ist möglichst kurz gehalten (ca. 40 mm). Zur Kühlung der Tauchlampe wird nunmehr in die Apparatur ein 45 mm weites, 1.3 mm starkes und 260 mm langes, unten flach abgeschmolzenes Rohr aus Ruhrglas AR mittels eines Igelit- — oder notfalls eines Gummi-

¹²⁾ M. BODENSTEIN und H. LÜTKENMEYER, Z. physik. Chem. 114, 211 [1925].

¹³⁾ Vgl. die fast analogen Spektren bei A. E. GILLAM und R. A. MORTON, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 124, 64 [1929]; 132, 152 [1931] (in CCl₄); H. v. HALBAN und K. SIEDENTOPF, Z. physik. Chem. 103, 85 [1923] (Gas).

stopfens — eingesetzt, und zwar so, daß der Boden sich etwa 2–3 mm über dem Thermometerfinger befindet. 30 mm vom oberen Rand dieses Rohres entfernt befindet sich ein seitlicher Ansatz von 8–10 mm lichter Weite zum Abfluß des Kühlwassers, das durch ein 4 mm weites Glasrohr eingeleitet wird. Das Kühlrohr wird genau zentriert. Die Apparatur hat mit eingesetztem Kühlrohr ein Fassungsvermögen von 300 ccm Flüssigkeit, wobei man bis etwa 1 cm unterhalb des seitlichen Ansatzes des äußeren Gefäßes einfüllt.

Für die Versuche mit Jenaer Filterglas wird in dieses Kühlrohr ein Vierkant-Messingrohr $30 \times 160 \times 1$ mm eingesetzt, dessen Seitenflächen jeweils 1 mm vom Rand ab ausgespart sind. (Das Messingrohr ist in der Abbildung gestrichelt eingezeichnet.) Auf die Seiten und auf die Bodenfläche des ausgesparten Vierkantrohres werden die jeweiligen Filterglasscheiben der Größe $30 \times 160 \times 1$ mm bzw. $30 \times 30 \times 1$ mm mit „Uhu-Alleskleber“ dicht aufgeklebt (bei Filter GG 3 je 2 solche Scheiben aufeinander).



Abbild. 4.
Begasungsapparatur

Bei den Versuchen mit Filterlösungen wird das ausgesparte Vierkantrohr durch ein unten rund abgeschmolzenes 1.3 mm starkes Rohr aus Ruhrglas AR von 30 mm lichter Weite und 255 mm Länge ersetzt, das mittels eines Korkstopfens in das Kühlrohr eingesetzt wird. Dieses innere Rohr wird mit 75 ccm der zersetzten Filterlösung gefüllt.

In diese inneren Gefäße — mit Filterglas versehener Vierkant-Filterkasten oder mit Lösung beschicktes Glasrohr — setzt man die Tauchlampe möglichst tief (etwa bis 5 mm vom Gefäßboden entfernt) ein. Die Lampe wird vorteilhaft an ihrem oberen Kunststoffende mittels einer Rundklammer eingespannt. Bei Verwendung von Filterlösungen ist darauf zu achten, daß die Lampe genau zentriert wird.

Das für die beiden inneren Glasgefäße verwendete Ruhrglas AR der Wandstärke 1.3 mm ist, wie eine besondere Messung ergeben hat, durchlässig ab 310 $m\mu$. Die genauen Durchlässigkeitswerte sind der Tab. 3 zu entnehmen.

Tab. 3

Wellenlänge ($m\mu$)	280	300	310	320	330	340	≥ 360
Durchlässigkeit in % gegen Luft	0.1	4	21	46	66	78	87

Die relative spektrale Energieverteilung der Tauchlampe S 81 zeigt Tab. 4. Wir halten uns dabei an die Angaben der Lieferfirma (Maximalwert bei 366 $m\mu = 100$).

Tab. 4

Wellenlänge ($m\mu$)	313	334	366	405	436
Relative Energieverteilung	65	8	100	33	54

B. Methodik

Die mit einem schwarzen Karton abgeschirmte Begasungsapparatur wird mit genau 300 ccm reinen Cyclohexans (n_D^{20} 1.4262) gefüllt und während etwa 10 Min. ein kräftiger Strom Stickstoff durchgeleitet, gleichzeitig wird durch Einschalten des Kühlwassers das Cyclohexan auf etwa 13–14° abgekühlt. Die übrige Anlage wird 1 Sde. mit dem durch die Strömungsmesser eingestellten Gemisch von stündlich 0.30 / Chlor und 2.55 / Stickstoffmonoxyd (red. auf 0° und 760 Torr) gespült. Danach wird die Verbindung mit der Begasungs-

apparatur hergestellt und die Tauchlampe eingeschaltet. Durch entsprechende Regulierung sorgt man dafür, daß die Temperatur des Reaktionsgutes zwischen 14 und 15° bleibt.

Nach 2½ Stdn. wird die Reaktion abgebrochen und während etwa 10 Min. ein kräftiger Strom Reinstickstoff durch das Reaktionsgemisch geleitet. Danach wird die Lösung abgelassen, das Reaktionsgefäß mit einer bekannten Menge Cyclohexan nachgespült und die gesamte Lösung so lange mit 2*n* NaOH und dest. Wasser gewaschen, bis die Waschflüssigkeit farblos ist, und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird bei 30–40° unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand möglichst im Dunkeln völlig abgedunstet. Die erhaltenen, von anhaftendem 1-Chlor-1-nitroso-cyclohexan (II) noch schwach blaugrün gefärbten Kristalle von Bis-[nitroso-cyclohexan] (I) werden auf Ton abgepreßt und ausgewogen. Der Schmelzpunkt des auf diese Weise erhaltenen Bis-[nitroso-cyclohexans] liegt bei 110–113° (aus Aceton umkristallisiert 115–116°).

Zur photometrischen Bestimmung der Ausbeute an 1-Chlor-1-nitroso-cyclohexan (II), die vor dem Abdestillieren des Lösungsmittels erfolgt, wird das Photometer Elko II (Zeiß) mit Interferenzfilter J 66 verwendet. Das zur Aufstellung der Eichkurve benötigte Präparat läßt sich – wie schon früher beschrieben¹⁴⁾ – darstellen.

Bei Verwendung der verschiedenen Filtergläser bzw. Filterlösungen erhält man die in Tab. 1 und 2 (S. 1180 und 1181) angegebenen Ausbeuten an I und II.

HORST METZGER und EUGEN MÜLLER

Über Nitrosoverbindungen, VII¹⁾

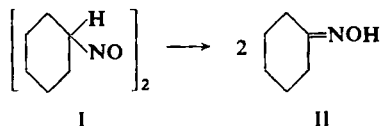
ÜBER DIE EINWIRKUNG VON LICHT AUF DIE UMWANDLUNG VON SEK. CYCLOALIPHATISCHEN BIS-NITROSOVERBINDUNGEN ZU OXIMEN MIT CHLORWASSERSTOFF

Aus dem Institut für Angewandte Chemie der Universität Tübingen

(Eingegangen am 9. November 1955)

Die Umlagerung cycloaliphatischer sek. Bis-Nitrosoverbindungen zu den entsprechenden Ketoximen mit Chlorwasserstoff kann durch die Einwirkung von Licht beschleunigt werden. Wie am Beispiel des Bis-[nitroso-cyclohexans] gezeigt wird, erweist sich der Wellenlängenbereich um etwa 300mμ als besonders wirksam.

In dieser Zeitschrift haben EUGEN MÜLLER, D. FRIES und H. METZGER²⁾ über die Umwandlung von sek. Bis-Nitrosoverbindungen in Ketoxime mit Chlorwasserstoff berichtet. Diese Reaktion verläuft beim Bis-[nitroso-cyclohexan]³⁾ (I)



¹⁴⁾ EUGEN MÜLLER, H. METZGER und D. FRIES, Chem. Ber. 87, 1454 [1954].

¹⁾ VI. Mitteil.: H. METZGER und EUGEN MÜLLER, Chem. Ber. 90, 1179 [1957], vorstehend.

²⁾ Chem. Ber. 88, 1891 [1955].

³⁾ EUGEN MÜLLER und H. METZGER, Chem. Ber. 88, 165 [1955].