

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⁾

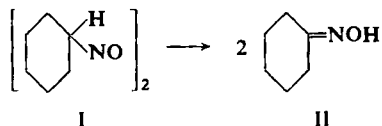
ÜBER DIE EINWIRKUNG VON LICHT AUF DIE UMWANDLUNG VON SEK. CYCLOALIPHATISCHEN BIS-NITROSOVERBINDUNGEN ZU OXIMEN MIT CHLORWASSERSTOFF

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].

im Dunkeln im Verlauf von 2 Tagen quantitativ. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann durch Einwirkung von ultravioletem Licht erheblich erhöht werden⁴⁾. Die in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen hatten das Ziel, den für diese durch Chlorwasserstoff bewirkte Umlagerung wirksamen Wellenlängenbereich zu bestimmen.

Zu diesem Zwecke bedienten wir uns der in der vorangehenden Mitteilung¹⁾ angegebenen Jenaer Filtergläser und Filterlösungen (s. auch die dortigen Durchlässigkeitskurven) sowie der dort beschriebenen apparativen Anordnung.

Sättigt man eine Lösung von 3.00 g reinem, farblosem Bis-[nitroso-cyclohexan] (I) in 300 ccm Cyclohexan mit trockenem Chlorwasserstoff und belichtet diese Lösung während 1 Stde. mit dem gefilterten Licht einer Quecksilberhochdruckdampflampe S 81 (Quarzlampengesellschaft Hanau), wobei man durch weitere Zugabe von Chlorwasserstoff dafür sorgt, daß die Reaktionslösung immer an HCl gesättigt bleibt, so erhält man nach geeignetem Aufarbeiten die in folgender Tab. angegebenen Mengen an unverändertem I bzw. an gebildetem Cyclohexanon-oxim (II).

3.00 g Bis-[nitroso-cyclohexan] (I) in 300 ccm Cyclohexan, 1 Stde. mit Chlorwasserstoff behandelt und gleichzeitig belichtet:

Filter	Schicht- dicke in mm	durchgelassener Wellenlängenbereich (> 20%) (m μ)	Ausbeuten in g I II	
ohne	—	≥ 310	1.30	1.58
UG 1	1	312 — 380	1.75	1.13
BG 12	1	334 — 480	2.14	0.77
GG 13	1	≥ 380	2.70	0.21
GG 3	2	≥ 420	2.94	0.02
VG 5	1	≥ 460	2.93	0.03
Rapidfiltergelb				
(zers. Lösg.)				
in Gew. %				
0.050	5	≥ 390	2.85	0.08
0.025	5	≥ 340	2.60	0.32
0.012	5	≥ 310	2.47	0.42

Bei entsprechender Erhöhung der Reaktionszeit erfolgt ohne Filter oder mit geeigneten Gläsern (z. B. UG 1) die völlige Umwandlung von I \rightarrow II.

DISKUSSION DER VERSUCHSERGEBNISSE

Die in der Tab. zusammengefaßten Ergebnisse unserer Filterversuche am Beispiel des Bis-[nitroso-cyclohexans] (I) zeigen, daß die Umwandlung der Bis-Nitrosoverbindung mit Chlorwasserstoff in das Ketoxim durch kurzwelliges Licht beschleunigt wird. Besonders günstig scheint UV-Licht einer Wellenlänge um 300 m μ zu sein⁵⁾.

Alle bisher von uns dargestellten prim. und sek. aliphatischen und cycloaliphatischen Bis-Nitrosoverbindungen zeigen bei etwa 290 m μ eine starke Absorptionsbande^{6,2)}.

⁴⁾ EUGEN MÜLLER, D. FRIES und H. METZGER, Chem. Ber. 90, 1188 [1957], nachstehend.

⁵⁾ Filterversuche unterhalb von 310 m μ waren uns aus apparativen Gründen nicht möglich, da entsprechende Filter im Handel nicht wohlfeil erhältlich sind.

⁶⁾ Vgl. EUGEN MÜLLER und H. METZGER, Chem. Ber. 88, 168 [1955].

an die sich im kurzwelligen UV eine weitere starke Bande anschließt. Diese Vorbande bei 290 m μ ist — in Analogie zur Carbonylbande⁷⁾ — wohl auf die Anregung der einsamen π -Elektronenpaare am Sauerstoff und Stickstoff zurückzuführen ($\pi \rightarrow \pi$ -Übergang⁸⁾). Durch diese Anregung der π -Elektronen dürfte einmal die π -Elektronenbindung der dimeren Molekel gelockert und damit die Dissoziation in die monomere Form erleichtert und zum anderen die Anlagerung eines Protons an den Sauerstoff begünstigt werden, so daß durch das Zusammenwirken beider Effekte die Umlagerung der Bis-Nitrosoverbindung in das Oxim gegenüber der Dunkelreaktion wesentlich beschleunigt wird⁹⁾.

Unsere Arbeiten erfreuten sich der Unterstützung durch die DEUTSCHE FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, den FONDS DER CHEMIE sowie die BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK, AG., Ludwigshafen, insbesondere Herrn Prof. Dr. W. REPPE. Herrn Prof. Dr. W. HÜCKEL danken wir für die Gastfreundschaft in seinem Institut.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

A. Apparatives

Die Versuchsanordnung zur Untersuchung der Lichtabhängigkeit der Umlagerung von Bis-[nitroso-cyclohexan] (I) in Cyclohexanon-oxim (II) mit Chlorwasserstoff besteht aus der in der vorangehenden VI. Mitteil.¹⁾ beschriebenen Begasungsapparatur mit Kühlrohr und Filterkasten bzw. Glasrohr für Filterflüssigkeiten.

Der Chlorwasserstoff wird in einer Kippschen Apparatur aus Ammoniumchlorid und konz. Schwefelsäure entwickelt und durch eine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure über einen Igelitschlauch in die Begasungsapparatur eingeleitet.

B. Methodik

Die mit einem schwarzen Karton abgeschirmte Begasungsapparatur wird mit einer Lösung von 3.00 g reinem Bis-[nitroso-cyclohexan] (I) (Schmp. 115–116°) in genau 300 ccm Cyclohexan (n_D^{20} 1.4262) gefüllt. In diese Lösung leitet man bis zur Sättigung einen kräftigen Strom trockenen Chlorwasserstoffs ein. Gleichzeitig wird durch Anstellen des Kühlwassers die Lösung auf etwa 13–14° abgekühlt. Nunmehr wird die Tauchlampe eingeschaltet und durch entsprechende Regulierung des Kühlwassers dafür Sorge getragen, daß die Temperatur des Reaktionsgutes zwischen 14 und 15° bleibt. Man leitet weiterhin so viel Chlorwasserstoff ein, daß die Lösung dauernd an HCl gesättigt ist.

Nach 1 Stde. wird die Reaktion abgebrochen, die Lösung samt einem eventuell am Gefäßboden sich abscheidenden Öl (Cyclohexanon-oxim-hydrochlorid) abgelassen¹⁰⁾. Die Apparatur wird mit Wasser gründlich gespült. Man schüttelt die Cyclohexanlösung dreimal mit dest. Wasser und 2 mal mit 2 n NaOH aus und vereinigt diese wäßrigen Auszüge mit dem Spül-

7) A. D. WALSH, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **185**, 176 [1946]; Trans. Faraday Soc. **43**, 158 [1947]; H. HARTMANN, Z. physik. Chem. **195**, 58 [1950]; H. L. McMURRY, J. chem. Physics **9**, 231, 241 [1941]; **10**, 655 [1942]; vgl. Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd., 3/2, S. 314 ff., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

8) Vgl. das Referat W. LÜTTKE auf dem Kongreß für Reine und Angewandte Chemie, Zürich, 25. 7. 1955; Angew. Chem. **69**, 99 [1957], Bunsen-Tagung Kiel [1957] (Zus. b. d. Korr.).

9) Über den Reaktionsmechanismus der Umlagerung siehe EUGEN MÜLLER, D. FRIES und H. METZGER, Chem. Ber. **88**, 1895 [1955].

10) Das in reinem Zustand bei 94–95° schmelzende Hydrochlorid fällt bei den gewählten Bedingungen immer als viscoses Öl an.

wasser, neutralisiert und äthert erschöpfend aus. Nach Trocknen und Abdestillieren des Äthers und Abpressen des kristallinen Rückstandes erhält man die in der Tab. angegebenen Mengen an *Cyclohexanon-oxim (II)* vom Schmp. 85–87° (aus Petroläther Schmp. 88–89°, die Mischprobe zeigt keine Depression).

Nunmehr wird die Cyclohexanolösung mit Natriumsulfat getrocknet und das Solvens bei 30–40° unter vermindertem Druck abdestilliert. Nach Abdunsten und Abpressen des Rückstands erhält man die in der Tab. angegebenen Mengen an I zurück (Schmp. 114–116°).

EUGEN MÜLLER, DORLA FRIES und HORST METZGER

Über Nitrosoverbindungen, VIII^{*)1)}

DIREKTE OXIMIERUNG CYCLOALIPHATISCHER KOHLENWASSERSTOFFE

Aus dem Institut für Angewandte Chemie der Universität Tübingen

(Eingegangen am 9. November 1955)

Das früher²⁾ beschriebene Nitrosierungsverfahren kann durch Sättigen der Reaktionslösungen mit Chlorwasserstoff so abgewandelt werden, daß sich unmittelbar die betreffenden Oxime bilden. Man erhält so aus Cyclohexan und Cyclooctan durch Einwirkung von Stickstoffmonoxyd, Chlor, Chlorwasserstoff und UV-Licht in einem „Eintopfverfahren“ die betreffenden Ketoxime in Form ihrer Hydrochloride. Im Falle des Cyclooctans genügt bei geeigneter Reaktionsführung die während der Reaktion gebildete Menge Chlorwasserstoff, um ebenfalls unmittelbar zum Cyclooctanon-oxim-hydrochlorid zu gelangen. — Als Primärprodukte dieser Reaktionen entstehen die entsprechenden Bis-Nitrosoverbindungen. — In einem Reaktionsschema wird die Nitrosierung, Chlornitrosierung und Oximierungsreaktion erläutert.

Vor einiger Zeit³⁾ konnte gezeigt werden, daß bei der Einwirkung von Chlor und Stickstoffmonoxyd im Volumenverhältnis 1:2 und UV-Licht auf Cyclohexan, n-Heptan und Toluol geminale Chlornitrosoverbindungen bzw. beim Toluol über eine solche Verbindung Diphenylfuroxan entstehen. Oxime ließen sich unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht isolieren. Dagegen erhält man bei Herabsetzung des Chlorgehaltes²⁾ im Begasungsgemisch ($\text{NO}:\text{Cl}_2 = 8:1$) primäre bzw. sek. ali-

^{*)} *Anm. b. d. Korr.:* Die in dieser Mitteil. beschriebenen Versuche wurden zum Gegenstand von Patentanmeldungen gemacht. Nachdem diese nunmehr bekannt gemacht sind (DAS 1 001 982 u. 1 001 983, 9.8. 1955/7.2. 1957, Erf.: EUGEN MÜLLER, H. METZGER, D. FRIES), steht der Veröffentlichung der vorliegenden sowie der voranstehenden Arbeiten nichts mehr im Wege. EUGEN MÜLLER, 8. 6. 1957.

¹⁾ VII. Mitteil.: H. METZGER und E. MÜLLER, Chem. Ber. 90, 1185 [1957], vorstehend.

²⁾ E. MÜLLER und H. METZGER, Chem. Ber. 88, 165 [1955]; Dtsch. Bundes-Pat. 958840, 31.3. 1954/28. 2. 1957, sowie Dtsch. Bundes-Pat.-Anm. M 25674 IV b/12o, 4.1. 1955/13.12. 1956, Erf.: EUGEN MÜLLER, H. METZGER, D. FRIES.

³⁾ E. MÜLLER und H. METZGER, Chem. Ber. 87, 1282 [1954].