

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].

phatische und cycloaliphatische Bis-Nitrosoverbindungen, die sich z. B. durch thermische Behandlung in die isomeren Oxime überführen lassen. Diese sek. Bis-Nitrosoverbindungen kann man u. a. mit Chlorwasserstoff⁴⁾ quantitativ in die betreffenden Ketoxime bzw. deren Hydrochloride umwandeln. In Weiterverfolgung dieser Reaktion wurde gefunden, daß die Umwandlung der Bis-Nitrosoverbindungen in die betreffenden Oxime mittels Chlorwasserstoffs durch gleichzeitige Belichtung mit UV-Licht erheblich beschleunigt werden kann, wobei der für diese Umlagerung wirksame Wellenlängenbereich zu 300 m μ bestimmt werden konnte¹⁾.

Diese Reaktion der cycloaliphatischen sek. Bis-Nitrosoverbindungen mit Chlorwasserstoff und UV-Licht regte dazu an, das früher²⁾ beschriebene Nitrosierungsverfahren in Richtung auf eine unmittelbare Oximbildung abzuwandeln, d. h. zu versuchen, aus cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen durch Einwirkung von Stickstoffmonoxyd, Chlor, Chlorwasserstoff und UV-Licht die betreffenden Ketoxime bzw. deren Hydrochloride unmittelbar in einem „Eintopfverfahren“ zu gewinnen.

I. OXIMIERUNG VON CYCLOHEXAN

Sättigt man Cyclohexan mit trockenem Chlorwasserstoff und begast dann in einer geeigneten Apparatur (Methodisches s. Versuchsteil) unter gleichzeitiger Belichtung mit einer Hg-Hochdruckdampflampe S 81 (Quarzlampengesellschaft Hanau) bei ca. 15° unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit mit einem Gemisch aus Stickstoffmonoxyd und Chlor (Vol.-Verhältnis 6:1 bis 8:1) und gasförmigem Chlorwasserstoff, so trübt sich die klare Lösung bereits nach wenigen Minuten. Im Laufe von ¼ bis ½ Stde. scheiden sich Tröpfchen eines gelblichen Öles ab, das beim Anreiben in der Kälte zu hygroskopischen Kristallen des Cyclohexanon-oxim-hydrochlorids erstarrt, welches durch Auflösen in Wasser und Neutralisieren der Lösung mit verd. Natronlauge in das freie Cyclohexanon-oxim übergeführt werden kann. Letzteres läßt sich als solches durch Analyse, Mischprobe und den Oximtest mit Chlor⁵⁾ identifizieren.

Die bräunlich gefärbte Cyclohexan-Lösung wird nach mehrmaligem Ausschütteln mit 2*n* NaOH schwach blau; sie enthält geringe Mengen 1-Chlor-1-nitroso-cyclohexan, Mono- und Di-chlor-cyclohexan und Cyclohexylnitrat, aber kein Bis-[nitroso-cyclohexan].

Führt man den Versuch ohne Chlorwasserstoff, aber unter sonst gleichen Bedingungen durch, so erhält man in völliger Übereinstimmung mit den Befunden der III. Mitteil. kein Cyclohexanon-oxim, sondern Bis-[nitroso-cyclohexan], außerdem eine etwas größere Menge 1-Chlor-1-nitroso-cyclohexan.

Tab. 1. 2½ stdg. Begasung von 300 ccm (240 g) Cyclohexan bei 15°; NO:Cl₂ = 6:1; 400 ccm Cl₂/Stde.

ohne HCl				mit HCl			
Bis-nitroso (a)	Oxim (b)	Chlor-nitroso (c)	a + c	Bis-nitroso (a)	Oxim (b)	Chlor-nitroso (c)	b + c
2.5 g	—	0.85 g	3.35 g	—	4.5 g	0.25 g	4.75 g

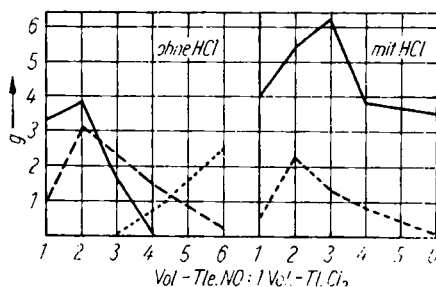
4) EUGEN MÜLLER, D. FRIES und H. METZGER, Chem. Ber. 88, 1891 [1955].

5) Zum Oximtest mit Chlor vgl. l. c.⁴⁾, S. 1898.

Aus der Gegenüberstellung der bei diesen beiden Versuchen sich ergebenden Ausbeuten⁶⁾ (Tab. 1) ersieht man, daß bei der Begasung unter Zusatz von Chlorwasserstoff die Ausbeute an Oxim größer ist als die entsprechende Ausbeute an Bis-[nitroso-cyclohexan] bei dem Vergleichsversuch ohne Chlorwasserstoff; außerdem geht bei Anwendung von Chlorwasserstoff die Menge des als Nebenprodukt gebildeten Chlornitroso-cyclohexans zurück. Die Gesamtausbeute an Oxim und Chlornitroso-cyclohexan ist aber um 1.4 g (42 %) größer als die Gesamtausbeute an Bis-[nitroso-cyclohexan] und Chlornitrosoverbindung beim Vergleichsversuch ohne Zuführung von Chlorwasserstoff. Der Versuch einer theoretischen Deutung dieser Ergebnisse wird auf S. 1194 unternommen.

Führt man die Begasung von Cyclohexan mit dem Volumenverhältnis $\text{NO}:\text{Cl}_2 = 1:1$ bis $3:1$ durch, so erhält man nach E. MÜLLER und H. METZGER³⁾ als Hauptprodukt 1-Chlor-1-nitroso-cyclohexan, jedoch weder Bis-[nitroso-cyclohexan] noch Cyclohexanon-oxim. Der benutzte Durchsatz an Chlor betrug ca. 170 ccm/Stde. Erhöht man nun unter Beibehaltung des Vol.-Verhältnisses $\text{Cl}_2:\text{NO}$ die Chlorkonzentration des Begasungsgemisches auf etwa das 4–5fache (ca. 700–800 ccm/Stde.), so erhält man neben der Chlornitrosoverbindung auch Cyclohexanon-oxim-hydrochlorid, das, wie oben beschrieben, isoliert und in das freie Oxim übergeführt werden kann. Durch Sättigen des Reaktionsgemisches mit Chlorwasserstoff kann die Ausbeute an Oxim auch in diesen Fällen erheblich gesteigert werden; gleichzeitig nimmt durch den Zusatz von Chlorwasserstoff die Menge des gebildeten 1-Chlor-1-nitroso-cyclohexans ab.

Abbild. 1 zeigt die Ausbeuten an diesen auf beide Weisen entstehenden N-haltigen Reaktionsprodukten, wobei das Verhältnis $\text{NO}:\text{Cl}_2$ von 1:1 bis 6:1 variiert ist.



Abbild. 1. $2\frac{1}{2}$ stdg. Begasung von 300 ccm (240 g) Cyclohexan bei 15° ; 750 ccm Cl_2 /Stde.
Ausbeute an Cyclohexanon-oxim ———; Ausbeute an Chlornitrosocyclohexan - - -
Ausbeute an Bis-[nitroso-cyclohexan] - · - · -

Bei dem angewandten Gasdurchsatz unter Zusatz von Chlorwasserstoff entsteht in jedem Fall als Hauptprodukt Cyclohexanon-oxim, wobei die maximale Ausbeute bei einem Vol.-Verhältnis $\text{NO}:\text{Cl}_2 = 3:1$ liegt. Führt man dieselben Versuche unter sonst gleichen Bedingungen ohne Zuführung von HCl durch, so erhält man je nach dem Verhältnis $\text{NO}:\text{Cl}_2$ Cyclohexanon-oxim (1:1 bis 3:1) oder Bis-[nitroso-cyclohexan] (ab 4:1) bzw. beide Verbindungen nebeneinander. Die besten Ausbeuten an

⁶⁾ Die in dieser Arbeit angegebenen Ausbeuten an gem. Chlornitrosoverbindungen wurden, wie auch schon früher, photometrisch bestimmt.

Oxim findet man in diesem Falle bei einem Vol.-Verhältnis $\text{NO}:\text{Cl}_2 = 2:1$, gleichzeitig bildet sich aber auch eine größere Menge 1-Chlor-1-nitroso-cyclohexan.

II. OXIMIERUNG VON CYCLOOCTAN

Die Methode der Oximierung mittels erhöhter Durchsatzgeschwindigkeit der Gase NO und Chlor läßt sich mit gutem Erfolg auf das Cyclooctan übertragen.

Begast man Cyclooctan (n_D^{20} : 1.4587; Schmp. 14.5°)⁷⁾ unter gleichzeitiger Belichtung mit UV-Licht bei ca. 16° unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit mit einem Gemisch von Stickstoffmonoxyd und Chlor im Vol.-Verhältnis 1:1 bis 8:1, wobei pro Stde. 0.4 bis 1 l Chlor durchgeleitet werden, so trübt sich die klare Lösung schon nach wenigen Minuten. Nach kurzer Zeit scheiden sich farblose Kristalle von Cyclooctanon-oxim-hydrochlorid ab. Bei optimalen Begasungsverhältnissen (vgl. Abbild. 2) ist die Apparatur schon nach 2 Stdn. derart mit einem Kristallbrei von Oxim-hydrochlorid gefüllt, daß das weitere Einleiten der Gase in unserer Apparatur Schwierigkeiten bereitet. Löst man die Kristalle in Wasser (hierbei erfolgt schon teilweise Hydrolyse zum freien Oxim), so kann man durch Neutralisieren mit Natronlauge fast farbloses, analysenreines Cyclooctanon-oxim vom Schmp. $41-42^\circ$ gewinnen⁸⁾, das durch Analyse, Mischprobe und den Oximtest mit Chlor⁵⁾ identifiziert werden kann.

Die nach Absaugen des Oxim-hydrochlorids verbleibende bräunlich gefärbte Cyclooctanlösung wird nach Waschen mit 2 n NaOH schwach blau; sie enthält geringe Mengen 1-Chlor-1-nitroso-cyclooctan, das durch Reduktion mit Zink und Salzsäure⁴⁾ zum Cyclooctanon-oxim sowie durch IR-Spektrum (NO-Bande bei 6.40μ)^{4,9)} identifiziert werden kann. Außerdem enthält die Lösung geringe Mengen von Chlor-cyclooctan und Cyclooctylnitrat, die durch Analyse bzw. IR-Spektrum (Nitratbande bei 6.18μ)³⁾ identifiziert werden können.

Weicht das Begasungsverhältnis zu stark von dem optimalen ab, so fällt das Oxim-hydrochlorid — vermutlich durch Absorption von überschüssigem NO, HCl und Cl_2 — ölig an, kann aber wie im Falle des Cyclohexans isoliert und aufgearbeitet werden.

Wie Abbild. 2a) zeigt, erhält man die besten Ausbeuten an Cyclooctanon-oxim beim Vol.-Verhältnis $\text{NO}:\text{Cl}_2 = 3:1$; der Umsatz bezogen auf Cyclooctan ist im Durchschnitt etwa dreimal höher als beim Cyclohexan. Die Menge des gebildeten Chlor-nitroso-cyclooctans bleibt ziemlich konstant.

Hält man das Vol.-Verhältnis $\text{NO}:\text{Cl}_2$ konstant, z. B. 3:1, und variiert den Gasdurchsatz, so beobachtet man zunächst ein Ansteigen der Oximausbeute mit zunehmendem Chlordurchsatz. Nach Überschreiten einer gewissen Grenze, die vor allem durch die Kapazität der UV-Lampe gegeben ist, sinkt die Ausbeute an Oxim wieder ab. Die an sich geringe Ausbeute an Chlornitroso-cyclooctan, das ja als unerwünschtes Nebenprodukt entsteht, zeigt einen sehr schwachen Gang: sie steigt mit dem Gasdurchsatz geringfügig an (Abbild. 2b).

7) Für die Überlassung einer größeren Menge Cyclooctan sind wir der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK, AG., Ludwigshafen, insbesondere ihrem Leiter der Forschung, Herrn Prof. Dr. W. REPPE, zu großem Dank verpflichtet.

8) Nach L. RUZICKA, M. W. GOLDBERG und H. HÜRBIN, *Helv. chim. Acta* **16**, 1339 [1933]; Schmp. ca. 33° .

9) Für die Aufnahme der IR-Spektren danken wir Herrn Dr. E. BIEKERT vom Max-Planck-Institut für Biochemie, Tübingen.

Da sich die Ausbeute an Oxim bei der Oximierung des Cyclohexans durch Zusatz von trockenem Chlorwasserstoff beträchtlich steigern läßt, lag es nahe, auch dem Begasungsgemisch des Cyclooctans Chlorwasserstoff zuzusetzen und das Cyclooctan

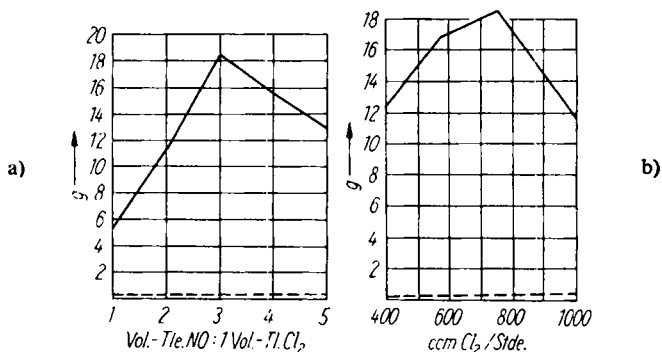


Abbildung 2. 2½ stdg. Begasung von 300 ccm (250 g) Cyclooctan bei 16°. a) mit 750 ccm Cl₂/Stde. und wechselndem Verhältnis NO:Cl₂, b) mit NO:Cl₂ = 3:1 und wechselnden Chlormengen. Ausbeute an Cyclooctanon-oxim ———; Ausbeute an Chlornitroso-cyclooctan — — —

Tab. 2. 2½ stdg. Begasung von 300 ccm (250 g) Cyclooctan bei 16°; 750 ccm Cl₂/Stde.

NO:Cl ₂	ohne HCl			mit HCl		
	Oxim(a)	Chlor-nitroso(b)	a + b	Oxim(a)	Chlor-nitroso(b)	a + b
3:1	18.6 g	0.25 g	18.85 g	12.7 g	0.18 g	12.88 g
5:1	13.0 g	0.32 g	13.32 g	11.8 g	0.27 g	12.07 g

vor Reaktionsbeginn damit zu sättigen. Wie Tab. 2 zeigt, gehen bei Chlorwasserstoff-Zusatz die Ausbeuten an Chlornitroso-cyclooctan nur geringfügig zurück und beim Oxim ist eine deutliche Abnahme zu verzeichnen, so z. B. beim Vol.-Verhältnis NO:Cl₂ = 3:1 um etwa 30%. Das Oxim-hydrochlorid fällt bei Chlorwasserstoff-Zusatz immer ölig an, das freie Oxim, das sich aus diesem öligen Hydrochlorid gewinnen läßt, ist weniger rein als ein solches, das ohne Zugabe von Chlorwasserstoff erhältlich ist. Das IR-Spektrum dieses weniger reinen Cyclooctanon-oxims zeigt eine schwache Bande bei 5.92 μ, die auf das Vorhandensein von Cyclooctanon schließen läßt.

Bei keinem der bisher beschriebenen, mit Cyclooctan durchgeführten Versuche läßt sich Bis-[nitroso-cyclooctan] isolieren. Ein indirekter Nachweis dieser Verbindung gelingt jedoch durch folgende Versuche:

Begast man Cyclooctan mit einem geringen Gasdurchsatz im Vol.-Verhältnis NO:Cl₂ = 8:1, also den nach den Erfahrungen beim Cyclohexan optimalen Bedingungen für die Bildung von Bis-Nitrosoverbindungen, so erhält man — im Gegensatz zum Cyclohexan — eine gewisse Menge Cyclooctanon-oxim bzw. dessen Hydrochlorid; leitet man unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen außerdem Chlorwasserstoff ein, so bildet sich eine größere Menge Oxim und die Ausbeute an Chlor-

nitroso-cyclooctan sinkt stark ab (vgl. Tab. 3), während bei anderen Begasungsverhältnissen (vgl. Tab. 2) die Oximausbeute bei Chlorwasserstoff-Zusatz zurückgeht.

Tab. 3. $2\frac{1}{2}$ stdg. Begasung von 300 ccm (250 g) Cyclooctan bei 16° ; $\text{NO}:\text{Cl}_2 = 8:1$

ccm $\text{Cl}_2/\text{Stde.}$	ohne HCl			mit HCl		
	Oxim(a)	Chlor- nitroso(b)	a + b	Oxim(a)	Chlor- nitroso(b)	a + b
350	7.5 g	0.55 g	8.05 g	8.5 g	0.06 g	8.56 g
170	3.7 g	0.26 g	3.96 g	4.5 g	0.07 g	4.57 g

Unter Berücksichtigung des Befundes, daß sich Bis-[nitroso-cyclooctan] durch Chlorwasserstoff und UV-Licht sehr rasch zum Cyclooctanon-oxim bzw. dessen Hydrochlorid umlagert, ergibt sich aus den letztgenannten Versuchen, daß bei einem Vol.-Verhältnis $\text{NO}:\text{Cl}_2 = 8:1$ das Reaktionsgemisch ohne vorherigen Chlorwasserstoff-Zusatz neben Oxim-hydrochlorid noch eine gewisse Menge Bis-[nitroso-cyclooctan] enthält, das bei Zusatz von genügend Chlorwasserstoff während der Reaktion in das Oxim übergeht. Für letzteres spricht ein weiteres Versuchsergebnis:

Läßt man auf Cyclooctan unter gleichzeitiger Belichtung ein Gemisch von NO und Chlor im Vol.-Verhältnis 8:1 (ohne Zusatz von Chlorwasserstoff) einwirken, trennt nach Abbruch der Reaktion das gebildete Oxim-hydrochlorid ab, schüttelt die Cyclooctanolösung zur Entfernung evtl. noch gelösten Oxims mehrfach mit $2n$ NaOH und $2n$ HCl aus, sättigt die von der Chlornitrosoverbindung schwach blau gefärbte Cyclooctanolösung nach dem Trocknen mit Chlorwasserstoff und belichtet gleichzeitig, so kann man nach kurzer Zeit eine weitere Menge Cyclooctanon-oxim isolieren. Dieses muß aus gelöstem, noch vorhandenem Bis-[nitroso-cyclooctan] entstanden sein.

Ein weiterer, sicherer Beweis für die Anwesenheit von Bis-[nitroso-cyclooctan] läßt sich durch IR-Spektroskopie erbringen. Zieht man nämlich von einer mit Chlor und NO im Vol.-Verhältnis 1:8 (ohne Chlorwasserstoff-Zusatz) begasten und belichteten Cyclooctanolösung nach Abtrennen des Oxim-hydrochlorids, Waschen und Trocknen der Lösung das Solvens sehr schonend ab (bei $20^\circ/2$ Torr), so erhält man als Rückstand ein blau gefärbtes Öl, dessen IR-Spektrum neben den Banden des 1-Chlor-1-nitroso-cyclooctans ($6.40 \mu^4$) und des Cyclooctylnitrats ($6.18 \mu^3$) die für Bis-Nitrosoverbindungen charakteristische Bande bei $8.40 \mu^4$ aufweist.

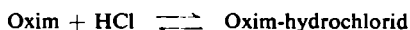
Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß man durch Einwirkung von Stickstoffmonoxyd, Chlor und UV-Licht auf Cyclooctan bei sämtlichen untersuchten Begasungsverhältnissen in guten Ausbeuten Cyclooctanon-oxim erhält. Bei zu hohen Gasdurchsätzen und bei Zugabe von Chlorwasserstoff zum Begasungsgemisch nehmen die Oximausbeuten im Gegensatz zum Cyclohexan ab. Die Ausbeuten an 1-Chlor-1-nitroso-cyclooctan sind in jedem Fall gering (maximal 0.5 g). Bis-[nitroso-cyclooctan] kann bei Anwendung geringer Gasdurchsätze und dem Vol.-Verhältnis $\text{NO}:\text{Cl}_2 = 8:1$ indirekt nachgewiesen werden.

DISKUSSION DER VERSUCHSERGEBNISSE

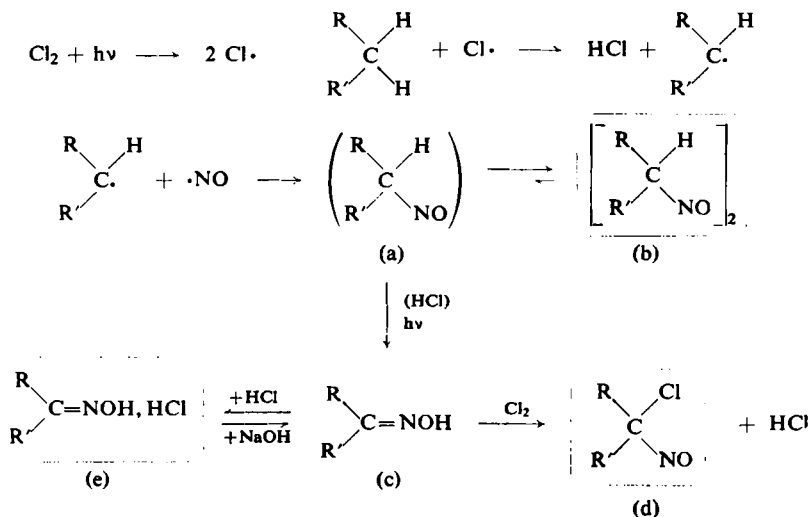
Nach E. MÜLLER und H. METZGER besteht die erste Stufe der Nitrosierung²⁾ und Chlornitrosierung³⁾ aliphatischer und cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffe sehr

wahrscheinlich in der Bildung freier, kurzlebiger organischer Radikale mittels photochemisch erzeugter Chloratome¹⁰⁾. Diese freien Radikale reagieren dann mit Stickstoffmonoxyd in einer Radikalabbruchreaktion unter primärer Bildung einer Mono-Nitrosoverbindung. Während MÜLLER und METZGER bei den verwendeten Reaktionsbedingungen *Chlornitrosoverbindungen* ($\text{NO}:\text{Cl}_2 = 2:1$) oder *Bis-Nitrosoverbindungen* ($\text{NO}:\text{Cl}_2 = 8:1$) erhielten, kann nach den in dieser Arbeit beschriebenen Versuchen die Reaktion auch so geleitet werden, daß als Hauptprodukte die betr. *Ketoxime* bzw. deren Hydrochloride entstehen. Dazu ist eine Erhöhung der Chlorwasserstoffkonzentration in der Reaktionslösung nötig, die erreicht wird entweder durch Sättigung des Reaktionsgutes mit Chlorwasserstoff oder durch höhere Durchsatzgeschwindigkeit der Gase NO und Chlor.

Das letztgenannte Verfahren beruht darauf, daß infolge der höheren Chlor-Konzentration die Startreaktion in vermehrtem Maße stattfindet und dadurch in der Lösung auch eine höhere Konzentration an Chlorwasserstoff vorliegt. Der in der Lösung vorhandene Chlorwasserstoff bewirkt die Umlagerung der primär gebildeten Nitrosoverbindung in das Oxim und daran anschließend die Bildung des Oxim-hydrochlorids. Durch eine Sättigung der Reaktionslösung mit Chlorwasserstoff wird das Gleichgewicht



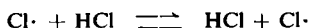
stark nach rechts verschoben und das Löslichkeitsprodukt des Oxim-hydrochlorids (insbesondere im Falle des Cyclohexanon-oxim-hydrochlorids) erniedrigt, so daß dieses der Weiterreaktion zur Chlornitrosoverbindung weitgehend entzogen wird. Die gesamte, so komplex erscheinende Reaktion mit den je nach Reaktionsbedingungen verschiedenen Möglichkeiten der Nitrosierung, Oximierung und Chlornitrosierung läßt sich durch das folgende Schema übersichtlich darstellen¹⁰⁾, ein Schema, das in Bezug auf das Auftreten freier Cycloalkyl-Radikale noch weiterer Untersuchungen bedarf:



¹⁰⁾ Vgl. auch H. METZGER und EUGEN MÜLLER, VI. Mittel., Chem. Ber. 90, 1179 [1957].

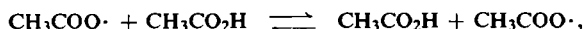
Die primär bei der Einwirkung von Chlor, Stickstoffmonoxyd und UV-Licht auf aliphat. Kohlenwasserstoffe gebildete monomere Nitrosoverbindung (a) dimerisiert sich zur Bis-Nitrosoverbindung (b) oder lagert sich bei Anwesenheit von katalytischen Mengen Chlorwasserstoff und von UV-Licht in das isomere Oxim (c) um. Das Oxim (c) reagiert nun mit überschüssigem Chlor in einer Dunkelreaktion weiter zur *gem.* Chlornitrosoverbindung (d) bzw. bildet mit stöchiometrischen Mengen Chlorwasserstoff das Oxim-hydrochlorid (e), das sich aus dem Reaktionsmedium abscheidet. Durch geeignete Reaktionsführung gelingt es — wenigstens im Falle des Cyclohexans — die Reaktion in dem einen oder anderen Stadium anzuhalten und die entsprechenden Produkte (außer (a)) zu isolieren.

Aus dem obigen Reaktionsschema ist nun aber noch nicht ersichtlich, warum die Ausbeute an Cyclohexanon-oxim bei Chlorwasserstoff-Zusatz z.T. viel größer ist als die entsprechende Ausbeute an Bis-Nitrosoverbindung beim Vergleichsversuch ohne Zuführung von Chlorwasserstoff (s. Tab. 1 und Abbild. 1). Auch unter Einbeziehung der bei Chlorwasserstoff-Zusatz verminderten Ausbeute an Chlornitrosoverbindung ergibt sich eine höhere Gesamtausbeute an Oxim + Chlornitrosoverbindung bei Chlorwasserstoff-Zusatz gegenüber der Gesamtausbeute an Bis-Nitroso- und Chlornitrosoverbindung ohne Chlorwasserstoff-Zufuhr. Es ist denkbar, daß diese Befunde mit einer durch die folgende Gleichung ausgedrückten verlängerten „scheinbaren Lebensdauer“ der Cl-Atome zusammenhängen.



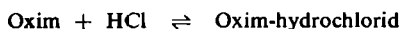
Durch diese Reaktion der Chloratome mit Chlorwasserstoff¹¹⁾ und die damit verbundene scheinbare Verlängerung der Lebensdauer derselben wird eine erhöhte Wahrscheinlichkeit des Eintretens der Reaktion der Cl-Atome mit dem Kohlenwasserstoff hervorgerufen. Dies muß sich schließlich in einer höheren Ausbeute an Nitrosierungs- bzw. Oximierungsprodukten äußern. Mit dieser Auffassung steht auch der folgende Befund in Übereinstimmung: Nach Abbild. 1 liegt die maximale Ausbeute an Cyclohexanon-oxim bei Zuführung von Chlorwasserstoff bei einem Vol.-Verhältnis $\text{Cl}_2:\text{NO} = 1:3$, ohne Chlorwasserstoff-Zufuhr aber bei $\text{Cl}_2:\text{NO} = 1:2$. Das letztgenannte Verhältnis entspricht den vom Reaktionsschema geforderten stöchiometrischen Mengen an NO und Chlor. Wenn die Lebensdauer der Cl-Atome durch Sättigung des Reaktionsgutes mit Chlorwasserstoff verlängert ist, so sind größere Mengen an NO zur Erreichung des optimalen (= stöchiometrischen) Verhältnisses $\text{Cl}_2:\text{NO}$ erforderlich (1:3). Es ist nicht ausgeschlossen, daß hierbei auch noch unbekannte Effekte eine Rolle spielen.

¹¹⁾ Vgl. die analoge Reaktion der bei der thermischen Zersetzung von Diacetylperoxyd in Eisessig entstehenden Acetoxyl-Radikale mit dem Lösungsmittel (Eisessig):



wobei durch den Austausch der Acetoxylradikale deren Lebensdauer anomal verlängert erscheint. M. S. KHARASCH und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. **65**, 15 [1943]; J. org. Chemistry **10**, 394 [1945]; EUGEN MÜLLER, Angew. Chem. **64**, 241 [1952].

Beim Cyclooctan liegt der Fall etwas anders. Infolge der höheren Reaktivität dieses Kohlenwasserstoffes (Stoll-Pitzer-Spannung)¹²⁾ findet hier die Startreaktion in stärkerem Umfang als beim Cyclohexan statt, so daß im Reaktionsmedium von Anfang an eine höhere Chlorwasserstoff-Konzentration herrscht. Hinzu kommt die geringere Löslichkeit des Cyclooctanon-oxim-hydrochlorids in Cyclooctan, die zur Folge hat, daß eine geringere Chlorwasserstoff-Konzentration nötig ist, um das Cyclooctanon-oxim der Weiterreaktion zur Chlornitrosoverbindung zu entziehen. Auch die Umlagerung der Bis-Nitrosoverbindung mit Chlorwasserstoff und UV-Licht erfolgt, wie besondere Versuche gezeigt haben, beim Cyclooctan schneller als beim Cyclohexan. Aus diesen Gründen tritt beim Cyclooctan bei allen Begasungsverhältnissen Oximbildung ein, und zwar in viel besseren Ausbeuten als beim Cyclohexan; die Menge des als Nebenprodukt gebildeten Chlornitroso-cyclooctans ist sehr gering und bleibt ziemlich konstant. Bis-[nitroso-cyclooctan] läßt sich nur indirekt nachweisen. Durch Zugabe von Chlorwasserstoff zum Begasungsgemisch wird — im Gegensatz zum Cyclohexan — die Ausbeute an Oxim verringert, welches außerdem weniger rein anfällt; es enthält geringe Mengen Cyclooctanon, dessen Entstehung durch Hydrolyse des säureempfindlicheren Cyclooctanon-oxims erklärt werden kann. Die Befunde zeigen deutlich, daß die in der Lösung infolge der Startreaktion vorhandene Menge Chlorwasserstoff ausreicht, um das Oxim-hydrochlorid weitgehend aus dem Gleichgewicht zu entfernen und somit seine Weiterreaktion zur Chlornitrosoverbindung auf ein Minimum herabzudrücken. Erhöhung des Chlordurchsatzes und Zugabe von Chlorwasserstoff können das schon fast ganz nach rechts verschobene Gleichgewicht



nur mehr unwesentlich beeinflussen.

Weitere Versuche, auch mit anderen Kohlenwasserstoffen, sind im Gange. Die in dieser Arbeit beschriebene Reaktion dürfte auf aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe allgemein anwendbar sein. Wir berichten hierüber zu gegebener Zeit.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMIE sowie der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK, AG., Ludwigshafen, insbesondere ihrem Leiter der Forschung, Herrn Prof. Dr. W. REPPE, danken wir für die Unterstützung unserer Arbeiten. Ferner danken wir Herrn Prof. Dr. W. HÜCKEL für die Gastfreundschaft in seinem Institut.

¹²⁾ M. STOLL und G. STOLL-COMTE, *Helv. chim. Acta* **13**, 1185 [1930]; K. S. PITZER, *Science* [New York] **101**, 672 [1945]; R. SPITZER und K. S. PITZER, *J. Amer. chem. Soc.* **68**, 2537 [1946]; K. S. PITZER und C. W. BECKETT, ebenda **69**, 977 [1947]; F. D. ROSSINI und K. S. PITZER, *Science* [New York] **105**, 647 [1947]; C. W. BECKETT, K. S. PITZER und R. SPITZER, *J. Amer. chem. Soc.* **69**, 2488 [1947]; J. E. KILPATRICK, K. S. PITZER und R. SPITZER, ebenda **69**, 2483 [1947]; W. v. E. DOERING und M. FARBER, ebenda **71**, 1514 [1949]; M. KOBELT, P. BARMAN, V. PRELOG und L. RUZICKA, *Helv. chim. Acta* **32**, 256 [1949]; V. PRELOG, M. FAUSY EL-NEWEIHY und O. HÄFLIGER, *Helv. chim. Acta* **33**, 1937 [1950]; V. PRELOG, *J. chem. Soc. [London]* **1950**, 420; R. HUISGEN und Mitarbb., *Liebigs Ann. Chem.* **586**, 1 ff. [1954]; K. ZIEGLER in *Methoden der organ. Chemie* (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. IV/2, S. 815, Thieme-Verlag, Stuttgart 1955.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Oximierung cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffe läßt sich mit der von E. MÜLLER und H. METZGER^{3,10)} beschriebenen, etwas abgeänderten Begasungsanlage durchführen. Bei Begasungen ohne Anwendung von Farbfilterglas kann der Kühlfinger und damit die ganze Begasungsapparatur auch entsprechend kleiner gewählt werden (Inhalt ca. 350ccm). Durch Verwendung eines Kühlfingers an Stelle einer Kühlschlange wird vermieden, daß das Reaktionsgut direkt mit der heißen Tauchlampe in Berührung kommt; dadurch wird eine wesentlich bessere Kühlung des Reaktionsgemisches erreicht.

Bei den Versuchen mit Zusatz von Chlorwasserstoff wird dieser in einer Kippschen Apparatur aus Ammoniumchlorid und konz. Schwefelsäure hergestellt, durch ein Calciumchlorid-Rohr und eine mit konz. Schwefelsäure beschickte Waschflasche geleitet und mittels T-Stückes den anderen Gasen beigegeben.

Die Begasung sowie die Aufarbeitung der vom Oxim-hydrochlorid befreiten Reaktionslösungen (vgl. die ausführlichen Beispiele) erfolgt in der von E. MÜLLER und H. METZGER^{2,3,10)} beschriebenen Weise. Die Bestimmung der Ausbeuten an Chlornitrosoverbindungen erfolgt photometrisch¹⁰⁾.

Bei der Berechnung der auf eingeleitetes Chlor als Radikalbildner bezogenen Ausbeuten wurde entsprechend einer mittleren Raumtemp. von 20° und einem mittleren Druck von 730 Torr ein Mol-Volumen von 25.0/ zu Grunde gelegt. Die Gasdrosseln wurden bei 20° und 730 Torr geeicht.

*1. Umwandlung von Bis-[nitroso-cyclohexan] und Bis-[nitroso-cyclooctan]
in die Ketoxime durch Chlorwasserstoff und UV-Licht*

a) von *Bis-[nitroso-cyclohexan]*: Die Lösung von 1.00g *Bis-[nitroso-cyclohexan]*²⁾ in 300ccm Cyclohexan wird unter gleichzeitigem Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff mit einer UV-Lampe belichtet. Nach 5 Min. beginnt die klare Lösung sich zu trüben, nach 10 Min. erscheint sie milchig, und nach ½ Stde. scheiden sich kleine Öltröpfchen ab. Nach 1 Stde. wird die Cyclohexanlösung mehrfach mit Wasser und einmal mit 2*n* NaOH ausgeschüttelt. Die vereinigten wäßrigen Auszüge werden neutralisiert, erschöpfend ausgeäthert und die mit Natriumsulfat getrockneten Ätherauszüge eingedampft. Als Rückstand erhält man nach Abpressen auf Ton 0.90g *Cyclohexanon-oxim* vom Schmp. 87–89°, das mit einer Vergleichsprobe keine Schmelzpunktsdepression zeigt; der Oximtest mit Chlor ist positiv. Ausb. 90% d. Th.

b) von *Bis-[nitroso-cyclooctan]*: 1.25g *Bis-[nitroso-cyclooctan]*⁴⁾ in 300ccm Cyclooctan werden unter gleichzeitigem Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff mit einer UV-Lampe belichtet. Schon nach 2 Min. beginnt sich die klare Lösung zu trüben, besonders an der Stelle maximaler Helligkeit. Nach 5 Min. ist die ganze Lösung milchig trübe, und nach 45 Min. beginnt sie sich unter Abscheidung sehr feiner Kristalle wieder etwas zu klären. Die Reaktion wird nach 1 Stde. abgebrochen und die Cyclooctanlösung mehrmals mit Wasser und anschließend einmal mit 2*n* NaOH ausgeschüttelt. Durch Neutralisieren der wäßrigen Auszüge erhält man 0.33g eines rasch erstarrenden farblosen Öls; Schmp. 39–40°, die Mischprobe mit *Cyclooctanon-oxim* zeigt keine Depression, der Oximtest mit Chlor ist positiv.

Durch erschöpfendes Ausäthern der Mutterlauge und Eindampfen der mit Natriumsulfat getrockneten Ätherauszüge erhält man weitere 0.80g Cyclooctanon-oxim vom Schmp. 35 bis 37°. Gesamtausbe. 1.13g (91% d. Th.).

II. Direkte Oximierung von Cyclohexan

a) *unter Zuführung von Chlorwasserstoff*: 300ccm Cyclohexan werden mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Dann wird unter Belichten mit UV-Licht bei 15° mit einem Gemisch von 0.40l/Stde. Chlor und 2.4l/Stde. Stickstoffmonoxyd (Verhältnis 1:6) begast, wobei dem Begasungsgemisch stets soviel Chlorwasserstoff zugefügt wird, daß die Cyclohexanlösung gerade gesättigt ist. Nach 10 Min. beginnt sich die klare Lösung zu trüben, und nach ½ Stde. bilden sich die ersten gelblichen Tröpfchen des viscosen Oxim-hydrochlorids. Sobald sich diese am Boden des Reaktionsgefäßes gesammelt haben, werden sie laufend abgelassen und in wenig 2n NaOH aufgenommen. Hierbei ist es vorteilhaft, wenn man die wäbr. Lösung immer schwach sauer hält; das ausfallende Cyclohexanon-oxim bleibt dadurch reiner. Nach 2½ Stdn. wird die das Oxim enthaltende wäßrige Lösung unter Kühlung neutralisiert. Dabei fallen die schwach gelblichen Kristalle des Cyclohexanon-oxims aus, die abgesaugt und auf Ton abgepreßt werden: 3.55 g vom Schmp. 83–85°. Schüttelt man die Cyclohexanlösung einmal mit Wasser aus, neutralisiert diesen Auszug und vereinigt ihn mit der nach Absaugen der Hauptmenge des Oxims erhaltenen Mutterlauge, so erhält man durch erschöpfendes Ausäthern und Eindampfen der getrockneten Ätherauszüge weitere 0.92 g Cyclohexanon-oxim vom Schmp. 84–86°.

Gesamtausbeute an Cyclohexanon-oxim: 4.47 g (49% d.Th., auf eingesetztes Chlor bezogen). Nach einmaligem Umkristallisieren aus Petroläther Schmp. 89–91°; die Mischprobe mit auf anderem Wege hergestelltem Cyclohexanon-oxim zeigt keine Depression, der Oximtest mit Chlor ist positiv.

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

Die bräunliche Cyclohexanlösung wird nach Ausschütteln mit 2n NaOH schwach blau und enthält nach der photometrischen Bestimmung 0.25 g 1-Chlor-1-nitroso-cyclohexan.

Werden 20ccm der blau gefärbten Cyclohexanlösung abgedunstet, so hinterbleibt kein kristalliner Rückstand. Das Reaktionsgemisch enthält also kein Bis-[nitroso-cyclohexan].

Führt man den oben beschriebenen Versuch *ohne* Zuführung von Chlorwasserstoff, aber unter sonst völlig gleichen Bedingungen durch, so erhält man nur eine ganz schwache Trübung der Cyclohexanlösung, kann aber praktisch kein Cyclohexanon-oxim isolieren. Nach 2½ Stdn. ist die Lösung grünlich-braun; sie wird durch Waschen mit verd. Natronlauge schwach blau und enthält nach der photometrischen Bestimmung 0.85 g 1-Chlor-1-nitroso-cyclohexan. Destilliert man das Cyclohexan im schwachen Vakuum ab und läßt den Rückstand verdunsten, so erhält man von noch anhaftender Chlornitrosoverbindung schwach grünlich gefärbte Kristalle, die nach Abpressen auf Ton farblos werden, bei 110–112° schmelzen (aus Aceton umkristallisiert, Schmp. 116–117°) und mit Bis-[nitroso-cyclohexan] keine Schmelzpunktsdepression zeigen.

Ausbeute an Bis-[nitroso-cyclohexan]: 2.50 g (28% d.Th., bezogen auf eingesetztes Chlor).

b) *Direkte Oximierung von Cyclohexan mittels erhöhten Gasdurchsatzes*: 300 ccm Cyclohexan werden bei 15° 2½ Stdn. mit 0.75l/Stde. Chlor und 1.5l/Stde. Stickstoffmonoxyd (Verhältnis 1:2) begast und gleichzeitig belichtet. Nach 5 Min. trübt sich die Lösung, und nach ¼ Stde. bilden sich die ersten Tropfen des Oxim-hydrochlorids, die laufend abgelassen und, wie oben beschrieben, aufgearbeitet werden. Auf diese Weise erhält man 2.9 g Cyclohexanon-oxim vom Schmp. 85–87°. Die grün gefärbte Cyclohexanlösung wird mit Wasser ausgeschüttelt, der wäbr. Auszug neutralisiert und mit der wäbr. Mutterlauge des bereits abgetrennten Oxims vereinigt. Durch erschöpfendes Ausäthern und Abdestillieren des Äthers erhält man weitere 0.88 g Oxim vom Schmp. 86–88°. Gesamtausbeute an Cyclohexanon-oxim: 3.78 g (22.5% d.Th., bezogen auf eingesetztes Chlor). Die Mischprobe zeigt keine Depression, der Oximtest mit Chlor ist positiv.

Die Cyclohexanlösung ist nach Ausschütteln mit 2*n* NaOH tiefblau gefärbt und enthält nach der photometrischen Bestimmung 3.12 g Chlornitroso-cyclohexan (42% d. Th., bezogen auf $\frac{3}{2}$ Chlor). Beim Abdunsten eines aliquoten Teils der Cyclohexanlösung erhält man keinen kristallinen Rückstand; die Lösung enthält also kein Bis-[nitroso-cyclohexan].

Durch Zusatz von trockenem Chlorwasserstoff kann die Ausbeute an Oxim gesteigert werden: 300 ccm mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigten *Cyclohexans* werden unter Belichten bei 15° 2½ Stdn. mit einem Gemisch von 0.75 l/Stde. Chlor und 1.5 l/Stde. Stickstoffmonoxyd (Verhältnis 1:2) begast, wobei man dem Begasungsgemisch stets soviel Chlorwasserstoff zufügt, daß die Cyclohexanlösung gesättigt bleibt. Durch Aufarbeiten, wie voranstehend beschrieben, erhält man 5.35 g *Cyclohexanon-oxim* vom Schmp. 86–88° (31% d. Th., bezogen auf Chlor). Ferner 2.25 g *1-Chlor-1-nitroso-cyclohexan* (30% d. Th., bezogen auf $\frac{3}{2}$ Chlor). Auch hier läßt sich kein Bis-[nitroso-cyclohexan] nachweisen.

Durch Variation des Begasungsgemisches sowie durch Zusatz von Chlorwasserstoff erhält man die in Tab. 4 angegebenen Ausbeuten an Cyclohexanon-oxim und 1-Chlor-1-nitroso-cyclohexan.

Tab. 4. 2½ stdg. Begasung von 300 ccm (240 g) Cyclohexan bei 15°; 750 ccm Cl₂/Stde.

NO:Cl ₂	mit HCl			ohne HCl		
	Bis-nitroso	Oxim	Chlor-nitroso	Bis-nitroso	Oxim	Chlor-nitroso
1:1	—	3.3 g	1.0 g	—	3.9 g	0.47 g
2:1	—	3.8 g	3.1 g	—	5.35 g	2.25 g
3:1	0.06 g	1.5 g	2.2 g	—	6.27 g	1.3 g
4:1	0.7 g	—	1.4 g	—	3.8 g	0.77 g
6:1	2.4 g	—	0.22 g	—	3.5 g	0.06 g

III. Direkte Oximierung von Cyclooctan

a) *mittels erhöhten Gasdurchsatzes*: 300 ccm Cyclooctan (n_D^{20} 1.4587, Schmp. 14.5°) werden bei 16° mit 0.75 l/Stde. Chlor und 2.25 l/Stde. Stickstoffmonoxyd (Verhältnis 1:3) begast und gleichzeitig belichtet. Nach 3 Min. beginnt die klare Lösung sich zu trüben und nach ½ Stde. erscheinen an der Gefäßwand die ersten farblosen Kristalle des Oxim-hydrochlorids. Nach 2½ Stdn. wird die Reaktion abgebrochen und ca. 10 Min. lang ein kräftiger Stickstoff-Strom durch das mit einem dicken Kristallbrei angefüllte Reaktionsgefäß geleitet. Die hygroskop. Kristallmasse wird nun möglichst rasch scharf abgesaugt und mit 50 ccm Cyclooctan gewaschen. Man löst den Filterkuchen dann in wenig Wasser. Da noch beträchtliche Mengen des schmierigen Oxim-hydrochlorids im Reaktionsgefäß zurückbleiben, muß dieses mit wenig Wasser gewaschen und das neutralisierte Waschwasser mit der die Hauptmenge Oxim enthaltenden wäßr. Lösung vereinigt werden. Bei der Neutralisation (p_H 4–6) dieser Lösungen mit 2*n* NaOH unter Rühren und Kühlen fallen praktisch farblose Kristalle aus, die, an der Luft getrocknet, bei 41–42° schmelzen.

Ausbeute an *Cyclooctanon-oxim*: 18.5 g (87% d. Th., bezogen auf Chlor).

Um das primär ausfallende Cyclooctanon-oxim-hydrochlorid zu identifizieren, wird bei einem analogen Versuch eine Probe davon unter Stickstoff aus Essigester umkristallisiert; die so erhaltenen farblosen hygroskop. Blättchen schmelzen bei 84–85°. Eine abgewogene Probe wird in Wasser gelöst, mit verd. Salpetersäure und 10 ccm 0.1 *n* AgNO₃ versetzt und nach Volhard mit 0.1 *n* NH₄SCN titriert.

C₈H₁₅ON·HCl (177.7) Ber. Cl 19.95 Gef. Cl 19.6

Außerdem werden 0.40 g des nicht kristallisierten Cyclooctanon-oxim-hydrochlorids in wenig Wasser gelöst und die schwach saure Lösung mit 2n NaOH neutralisiert. Der zuerst ölig anfallende, aber rasch erstarrende Niederschlag wird abgesaugt und auf Ton abgepreßt. Man erhält so 0.30 g *Cyclooctanon-oxim* vom Schmp. 42–43°, die mit einem auf anderem Wege hergestellten Vergleichspräparat keine Schmelzpunktsdepression zeigen; der Oximtest mit Chlor ist positiv. Ausb. 94% d.Th.

$C_8H_{15}ON$ (141.2) Ber. C 67.97 H 10.62 N 9.92 Gef. C 68.1 H 10.6 N 9.9

Die nach Abtrennung des Oxim-hydrochlorids verbleibende bräunlich gefärbte Cyclooctanonlösung wird nach Ausschütteln mit 2n NaOH schwach blau und enthält nach photometrischer Bestimmung 0.25 g 1-Chlor-1-nitroso-cyclooctan.

Nun wird das Cyclooctan bei 41°/15 Torr abdestilliert und der blaugrüne ölige Rückstand fraktioniert.

Fraktion a): (1.22 g; Sdp.₆ 68–85°, n_D^{20} 1.4824) wird mit Zink und Salzsäure reduziert, bis die Blaufärbung verschwunden ist⁴⁾. Nun wird die wäßr. Phase von dem oben schwimmenden farblosen Öl getrennt, neutralisiert und erschöpfend ausgeäthert. Durch Eindampfen der getrockneten Ätherextrakte erhält man ein gelbliches Öl, das rasch erstarrt und, auf Ton abgepreßt, bei 36–38° schmilzt. Mit *Cyclooctanon-oxim* erfolgt keine Schmelzpunktsdepression, der Oximtest ist positiv. Ausb. 0.19 g Cyclooctanon-oxim (95% d.Th., bezogen auf photometrisch bestimmtes 1-Chlor-1-nitroso-cyclooctan). Das nach der Reduktion der Chlornitrosoverbindung abgetrennte farblose Öl enthält keinen Stickstoff, aber 20.65% Chlor. In Analogie zu den Verhältnissen beim Cyclohexan^{2,3)} möchten wir daher annehmen, daß es sich bei Fraktion a) um eine „Blaue Flüssigkeit“ handelt, bestehend aus einem Gemisch von chloriertem Cyclooctan und 1-Chlor-1-nitroso-cyclooctan.

Fraktion b) (0.52 g; Sdp._{0.5} 65–70°, n_D^{20} 1.4953) ist fast farblos und färbt Diphenylamin-Schwefelsäure-Reagens blau. Da sie neben geringen Mengen Chlor 4.12% Stickstoff enthält, möchten wir annehmen, daß sie in Analogie zu den Verhältnissen beim Cyclohexan^{2,3)} Cyclooctyl-nitrat enthält, wofür auch die charakteristische Nitratbande bei 6.18 μ im IR-Spektrum spricht.

Die bei Anwendung anderer Begasungsgemische erhaltenen Ausbeuten an Cyclooctanon-oxim und 1-Chlor-1-nitroso-cyclooctan finden sich in Tab. 5.

Tab. 5. 2½ stdg. Begasung von 300 ccm (250 g) Cyclooctan bei 16°;
a) 750 ccm Cl₂/Stde.; b) NO:Cl₂ = 3:1

		Oxim	Chlornitrosoverb.
a) NO:Cl ₂	1:1	5.2 g	0.26 g
	2:1	11.2 g	0.23 g
	3:1	18.5 g	0.25 g
	4:1	15.6 g	0.27 g
	5:1	13.0 g	0.32 g
b) ccm Cl ₂ /Stde.	400	12.4 g	0.17 g
	570	16.8 g	0.20 g
	750	18.5 g	0.25 g
	1000	11.6 g	0.38 g

b) *Direkte Oximierung von Cyclooctan unter Zusatz von Chlorwasserstoff*: 300ccm mit trockenem Chlorwasserstoff gesätt. *Cyclooctan* werden bei 16° mit 0.75l/Stde. Chlor und 2.25l/Stde. Stickstoffmonoxyd (Verhältnis 1:3) begast und belichtet, wobei dem Begasungsgemisch immer etwas Chlorwasserstoff beigemischt wird, so daß die Lösung dauernd gesättigt bleibt. Nach 3 Min. trübt sich die Lösung, und nach ¼ Stde. bilden sich die ersten gelblichen

Tröpfchen des viscosen Oxim-hydrochlorids. Diese werden am Boden des Reaktionsgefäßes laufend abgelassen und wie im Falle des Cyclohexans aufgearbeitet. Nach $2\frac{1}{2}$ Stdn. wird die Reaktion abgebrochen und die bräunliche Cyclooctanlösung einmal mit Wasser gewaschen. Beim Neutralisieren der vereinigten wäßr. Lösungen des Oxims fällt ein grünliches Öl aus, das im Eisschrank erstarrt und auf kaltem Ton abgepreßt wird. Man erhält 12.7 g *Cyclooctanon-oxim* vom Schmp. $30-35^\circ$, das mit einem Vergleichspräparat keine Schmelzpunktsdepression zeigt; Ausb. 60% d. Th., bezogen auf Chlor. Der Oximtest mit Chlor ist positiv. Im IR-Spektrum zeigt sich neben der Oxim-Bande bei $6.02\ \mu$ die Carbonyl-Bande des Cyclooctanons bei $5.92\ \mu$.

Die Cyclooctanlösung ist nach Waschen mit $2n$ NaOH schwach blau gefärbt und enthält nach der photometrischen Bestimmung 0.18 g *1-Chlor-1-nitroso-cyclooctan*.

Die bei anderen Begasungsgemischen erhaltenen Ausbeuten finden sich in Tab. 2 und 3 (S. 1192 und 1193).

c) *Direkte Oximierung von Cyclooctan bei geringem Chlordurchsatz*

1. 300ccm *Cyclooctan* werden nach Sättigung mit trockenem Chlorwasserstoff bei 16° mit 0.17 l/Stde. *Chlor* und 1.4 l/Stde. *Stickstoffmonoxyd* (Verhältnis 1:8) begast und belichtet, wobei dem Begasungsgemisch Chlorwasserstoff zugefügt wird. Nach 5 Min. trübt sich die Lösung, und nach 1 Stde. scheidet sich gelbliches, öliges Oxim-hydrochlorid ab, das laufend abgelassen und aufgearbeitet wird. Man erhält nach $2\frac{1}{2}$ Stdn. 4.5 g *Cyclooctanon-oxim* vom Schmp. $35-37^\circ$, das mit einem Vergleichspräparat keine Schmelzpunktsdepression zeigt; der Oximtest mit Chlor ist positiv. Ausb. 77% d. Th., bezogen auf Chlor. Die braune Cyclooctanlösung wird nach Waschen mit $2n$ NaOH nur ganz schwach blau und enthält nach der photometrischen Bestimmung 0.075 g *1-Chlor-1-nitroso-cyclooctan*.

2. Führt man denselben Versuch *ohne* Zuführung von *Chlorwasserstoff*, aber unter sonst gleichen Bedingungen durch, so trübt sich die Cyclooctanlösung erst nach 20 Min., und die erste Abscheidung von Öltröpfchen ist erst nach 2 Stdn. zu beobachten. Nach $2\frac{1}{2}$ Stdn. wird das bräunliche viscose Öl des Oxim-hydrochlorids abgelassen und wie oben aufgearbeitet. Man erhält 3.7 g *Cyclooctanon-oxim* vom Schmp. $30-35^\circ$, das mit einem Vergleichspräparat keine Schmelzpunktsdepression zeigt; der Oximtest mit Chlor ist positiv. Ausb. 63% d. Th., bezogen auf Chlor. Die braune Cyclooctanlösung wird nun mehrmals mit $2n$ HCl, Wasser und $2n$ NaOH gewaschen, um sie völlig von Oxim zu befreien. Die photometrisch bestimmte Ausbeute an *1-Chlor-1-nitroso-cyclooctan* beträgt 0.25 g.

Nun wird durch die gut getrocknete klare Cyclooctanlösung bei 15° erneut unter gleichzeitiger Belichtung ein kräftiger Strom Chlorwasserstoff geleitet; nach 3 Min. trübt sie sich, und nach $\frac{3}{4}$ Stdn. setzen sich ölige Tröpfchen ab. Die Reaktion wird nach 1 Stde. abgebrochen und die Cyclooctanlösung sowie die Apparatur mehrmals mit Wasser gründlich gewaschen. Die vereinigten wäßr. Lösungen werden neutralisiert und erschöpfend ausgeäthert. Durch Eindampfen des getrockneten Ätherauszuges erhält man 0.95 g *Cyclooctanon-oxim* vom Schmp. $33-35^\circ$. Mit auf anderem Wege hergestelltem Cyclooctanon-oxim erfolgt keine Schmelzpunktsdepression, der Oximtest mit Chlor ist positiv.

3. Führt man die Begasung von *Cyclooctan* wie oben durch, also mit 0.17 l/Stde. *Chlor* und 1.4 l/Stde. *Stickstoffmonoxyd* sowie ohne Zuführung von Chlorwasserstoff, so läßt sich das in der Lösung offenbar vorhandene *Bis-[nitroso-cyclooctan]* auf folgendem Wege nachweisen: Nach Entfernung des Oxim-hydrochlorids und gründlichem Waschen der Cyclooctanlösung wird diese getrocknet und bei Zimmertemperatur eingedampft. Nachdem das Cyclooctan bei Sdp.₂ 20° überdestilliert ist, erhält man 1.5 g eines blaugrünen öligen Rückstandes, dessen IR-Spektrum neben der Bande des 1-Chlor-1-nitroso-cyclooctans ($6.40\ \mu$)⁴⁾ und des Cyclooctylnitrats ($6.18\ \mu$)³⁾ deutlich die für Bis-Nitrosoverbindungen charakteristische Bande bei $8.40\ \mu$ ⁴⁾ aufweist.