

EUGEN MÜLLER und ULRICH HEUSCHKEL

Über Nitrosoverbindungen, IX¹⁾sek.-Bis-Nitrosoverbindungen des *trans*- und *cis*-Dekalins

Aus dem Institut für Angewandte Chemie und dem Chemischen Institut der Universität
Tübingen

(Eingegangen am 8. September 1958)

Durch Oxydation von *N*- α - und - β -Dekalyl-hydroxylaminen gelangt man zu den entsprechenden sekundären Bis-Nitrosoverbindungen, die sich durch Erwärmen sowohl in Substanz wie auch in Lösung, durch Chlorwasserstoff und vor allem sehr rasch durch Chlorwasserstoff in Gegenwart von UV-Licht in die entsprechenden Oxime umlagern lassen. — Eine sterische Umwandlung der *cis*- in die entsprechenden *trans*-Formen und umgekehrt tritt hierbei nicht ein. Dargestellt werden: Bis-[*trans*- α -nitroso-dekalin], Bis-[*trans*- β -nitroso-dekalin] und Bis-[*cis*- β -nitroso-dekalin] aus den entsprechenden Hydroxylaminderivaten.

1. DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON HYDROXYLAMINEN DES DEKALINS

In Fortsetzung der früheren Arbeiten des einen von uns über die Photo-Nitrosierung und Oximierung gesättigter Kohlenwasserstoffe^{2,3)} wurde es für unsere Untersuchungen am Dekalin⁴⁾ notwendig, einige seiner sekundären Bis-Nitrosoverbindungen herzustellen und ihr Verhalten bei der Umwandlung in Oxime zu studieren.

Zu diesem Zweck stellten wir zunächst die bisher nicht beschriebenen entsprechenden Hydroxylamine des Dekalins her.

Die besonderen sterischen Verhältnisse beim Dekalin⁵⁾ erlauben für die Hydroxylamine folgende Isomeriemöglichkeiten:

1. Bezüglich der Stellung der Hydroxyaminogruppe an C-1 oder C-2: α - bzw. β -Verbindung
2. Bezüglich der Ringverknüpfung: *cis*- bzw. *trans*-Konfiguration
3. Bezüglich der Konstellation: axiale bzw. äquatoriale Anordnung

Insgesamt sind also $2^3 = 8$ isomere sekundäre Hydroxylamine denkbar. Sieht man von der Trennung und Isolierung axialer und äquatorialer Formen der Dekalylhydroxylamine ab, so verbleiben vier sekundäre Verbindungen.

Als Ausgangsstoffe benützen wir die sterisch reinen *trans*- α -, *trans*- β - sowie *cis*- β -Dekalone⁶⁾. Die Hydroxylamine sind in Anlehnung an ein von G. VAVON und A. L.

1) VIII. Mitteil.: E. MÜLLER, D. FRIES und H. METZGER, Chem. Ber. **90**, 1188 [1957].

2) III. Mitteil.: E. MÜLLER und H. METZGER, Chem. Ber. **88**, 165 [1955].

3) IV. Mitteil.: E. MÜLLER, D. FRIES und H. METZGER, Chem. Ber. **88**, 1891 [1955].

4) Vgl. die X. Mitteil.: E. MÜLLER und U. HEUSCHKEL, Chem. Ber. **92**, 71 [1959], nachstehend.

5) H. D. ORLOFF, Chem. Reviews **1954**, 414; D. H. R. BARTON, J. chem. Soc. [London] **1948**, 340.

6) W. HÜCKEL, Liebigs Ann. Chem. **441**, 14, 19, 20, 31, 32 [1925]; **451**, 126 [1927].

BERTON⁷⁾ angegebenes Verfahren durch katalytische Reduktion einer wäßrig-methanolischen Suspension von Keton und Hydroxylamin-hydrochlorid mit Platin und Wasserstoff in wechselnden, aber guten Ausbeuten (50–75 % d. Th.) zu gewinnen. Zur Methode von Vavon ist zu bemerken, daß man verhältnismäßig großer Katalysatormengen (2 g PtO₂ auf 10 g Keton) bedarf, da andernfalls nur die Oxime entstehen. Die Oxime selbst lassen sich nicht gut verwenden, da sie bei der katalytischen Reduktion Gemische liefern und die Ausbeuten minimal sind.

Tab. 1. Übersicht über die hergestellten *N*-Dekalyl-hydroxylamine und ihre Eigenschaften

	-Dekalon	-Dekalyl-hydroxylamin Schmp. °C	Ausb. in % d. Th.	Hydrochlorid Schmp. °C
<i>trans</i> - α -	$n_D^{21.5}$ 1.4849 Schmp. 33° Sdp. ₂₀ 122°	106–107.5	60–75	157–158
<i>trans</i> - β -	$n_D^{19.2}$ 1.4822 Schmp. 6° Sdp. ₃₀ 126°	93–94	80–90	168–169.5
<i>cis</i> - β -	n_D^{20} 1.4927 Schmp. –14° Sdp. ₁₂ 111–112°	140–141	50–65	174–175

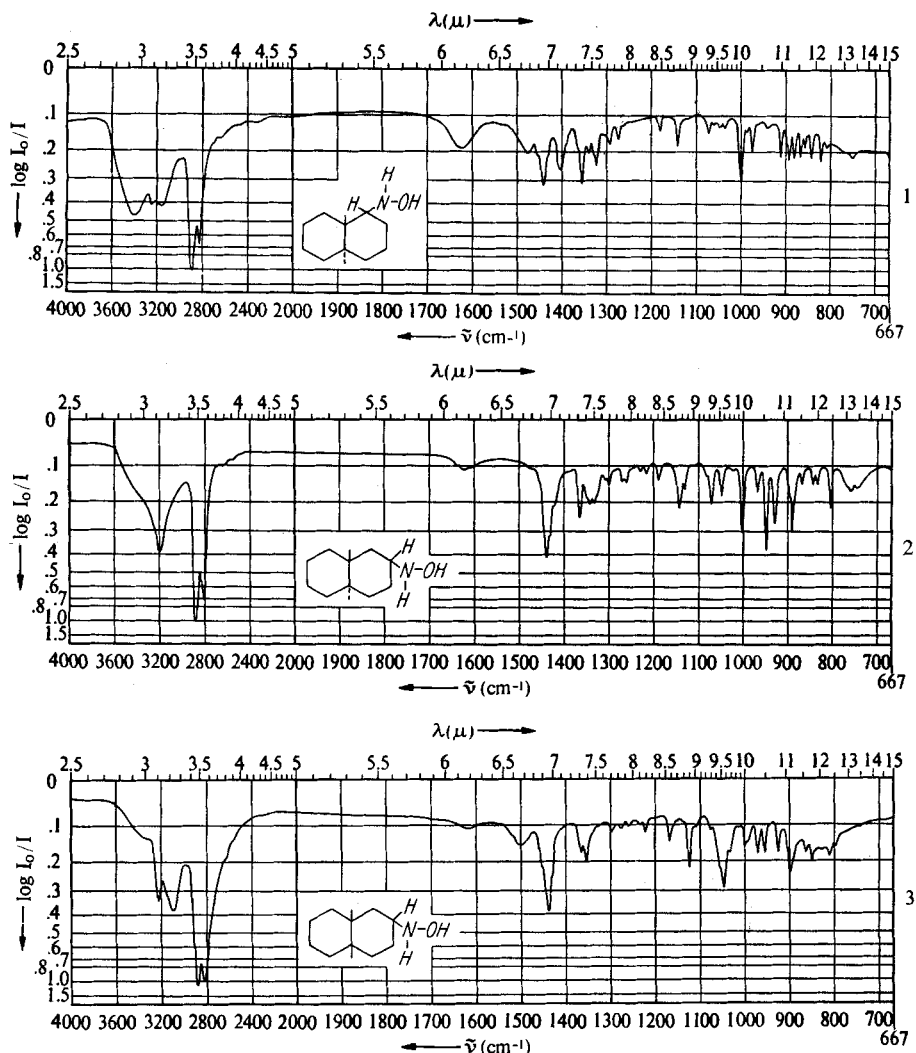
Diese Hydroxylaminderivate werden durch die Analysendaten, ihr starkes Reduktionsvermögen gegenüber ammoniakalischer Silbersalzlösung und durch die Bildung von Hydrochloriden identifiziert. Zur Sicherung der Konstitution haben wir die IR-Spektren aufgenommen.

Diskussion der IR-Spektren

Die IR-Spektren der drei Dekalyl-hydroxylamine sind sich im allgemeinen Aufbau verständlicherweise recht ähnlich. Unterschiede zeigen sich u. a. im Gebiet der OH- und NH-Valenzschwingungen, wobei auf die stets vorhandenen Banden des am KBr adsorbierten Wassers (ca. 3400/cm (2.94 μ) breit und ca. 1630/cm (6.14 μ) breit) zu achten ist. In der *trans*- α - und der *cis*- β -Verbindung erkennt man deutlich nebeneinander die scharfe NH-Valenzschwingungsbande der NH-Gruppe bei 3260/cm (3.07 μ), daneben die verbreiterte Bande der über Wasserstoffbrücken assoziierten OH-Gruppe bei 3155/cm (3.17 μ) bzw. 3105/cm (3.22 μ). In der *trans*- β -Verbindung fallen NH- und OH-Bande in ihrer Frequenz 3205/cm (3.12 μ) zusammen. Die aus der Breite der OH-Banden erschlossene Assoziation folgt übrigens auch aus den Ergebnissen der Molekulargewichtsbestimmungen (s. exp. Teil). In Analogie zum Spektrum des Hydroxylamins⁸⁾ könnte man versuchsweise die recht intensiven Banden bei 890 bzw. 900/cm (11.25 bzw. 11.1 μ) der NO-Frequenz zuordnen.

⁷⁾ Bull. Soc. chim. France [4] 37, 301 [1925]. Über die *cis*- α -Dekalonderivate werden wir in einer späteren Mitteilung berichten.

⁸⁾ Vgl. KOHLRAUSCH, in Hand- und Jahrbuch der chem. Physik, Bd. 9, S. 223, Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1943.



Abbild. 1—3. IR-Spektren (fest in KBr). 1. *trans*-N- α -Dekalyl-hydroxylamin; 2. *trans*-N- β -Dekalyl-hydroxylamin; 3. *cis*-N- β -Dekalyl-hydroxylamin

2. HERSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON SEKUNDÄREN BIS-NITROSOVERBINDUNGEN DES DEKALINS

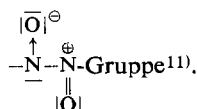
Die Bis-nitroso-dekaline lassen sich analog der Bildungsweise des Bis-nitroso-cyclohexans⁹⁾ und ähnlicher Verbindungen^{3,4,10)} durch Einwirkung von Bromwasser auf die wäßrigen Lösungen der N-Dekalyl-hydroxylamin-hydrochloride in guten Ausbeuten (60–85% d. Th.) gewinnen.

⁹⁾ E. MÜLLER und H. METZGER, Chem. Ber. **88**, 176 [1955].

¹⁰⁾ G. VAVON und M. KRAJČINOVIC, Bull. Soc. chim. France [4] **43**, 233 [1928].

Für die Zahl der sterisch möglichen Isomeren gelten die bei den Hydroxylaminderivaten bereits getroffenen Feststellungen. Da bei den Reaktionen, die zur Bildung der Hydroxylaminderivate und der Bis-Nitrosoverbindungen führen, kein Angriff auf die 9- oder 10-Stellung des Dekalins erfolgt, besteht auch kein Zweifel über die Zuordnung der Hydroxylamine und Bis-Nitrosoverbindungen zu der dem Ausgangsketon zugrunde liegenden Konfigurationsreihe.

Von der möglichen axial-äquatorialen Isomerie der Bis-Nitrosoverbindungen sei wieder abgesehen. Als weitere stereochemische Möglichkeit kommt bei den Bis-Nitrosoverbindungen noch die einer *cis-trans*-Isomerie bezüglich der die Einzelmolekeln verknüpfenden N=N-Bindung hinzu¹¹⁾. Im allgemeinen entstehen aber stets die Bis-Nitrosoverbindungen der *trans*-Reihe — wobei dieses „*trans*“ die eben erwähnte Anordnungsmöglichkeit der Bis-Nitrosoverbindung kennzeichnen soll —, so daß man wohl auch die hier mitgeteilten Bis-Nitrosoverbindungen des Dekalins zu dieser sterischen Anordnung rechnen kann. Das Auftreten der NO-Valenzschwingungsfrequenz bei 1189, 1196, 1205/cm spricht eindeutig für die *trans*-Stellung der



Tab. 2. Übersicht über die hergestellten Bis-nitroso-dekalin und ihre Eigenschaften

Bis-nitroso-dekalin	Schmp. °C	Ausb. (% d. Th.)	IR-Absorption	UV-Absorption
			(μ)	($m\mu$)
Bis-[<i>trans</i> - α -nitroso-dekalin]	148—149	75—85	8.36	281 ϵ : 4500
Bis-[<i>trans</i> - β -nitroso-dekalin]	133.5—134.5	60—70	8.41	290 ϵ : 8600
Bis-[<i>cis</i> - β -nitroso-dekalin]	132—133.5	80—85	8.3	289 ϵ : 9400

Die drei farblosen Bis-Nitrosoverbindungen schmelzen unter vorübergehender Blaufärbung und geben, allerdings schwach, die Liebermannsche Nitrosoreaktion¹²⁾. In reinem Zustand sind die Bis-Nitrosoverbindungen längere Zeit unverändert haltbar. Ihre Konstitution wird gestützt durch die Analysendaten sowie durch ihre IR- und UV-Absorption.

Die Mol.-Gewichte der Bis-nitroso-dekalin werden im Gegensatz zu denen des Bis-nitroso-cyclohexans zu niedrig gefunden. Dies steht aber in Übereinstimmung mit den Befunden von W. HÜCKEL¹³⁾ am Bis-[9-nitroso-dekalin] und deutet auf eine teilweise Dissoziation in die monomere Form hin. Die gefundenen Mol.-Gewichte ergeben einen Dissoziationsgrad von $\alpha \sim 0.16$.

¹¹⁾ B. G. GOWENLOCK und J. TROTMAN, J. chem. Soc. [London] **1955**, 4190; B. G. GOWENLOCK, J. TROTMAN und L. BATT, Special Publicat. of the Chem. Soc. [London] No. 10, 75 [1957]; W. LÜTTKE, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **61**, 302, 976 [1957].

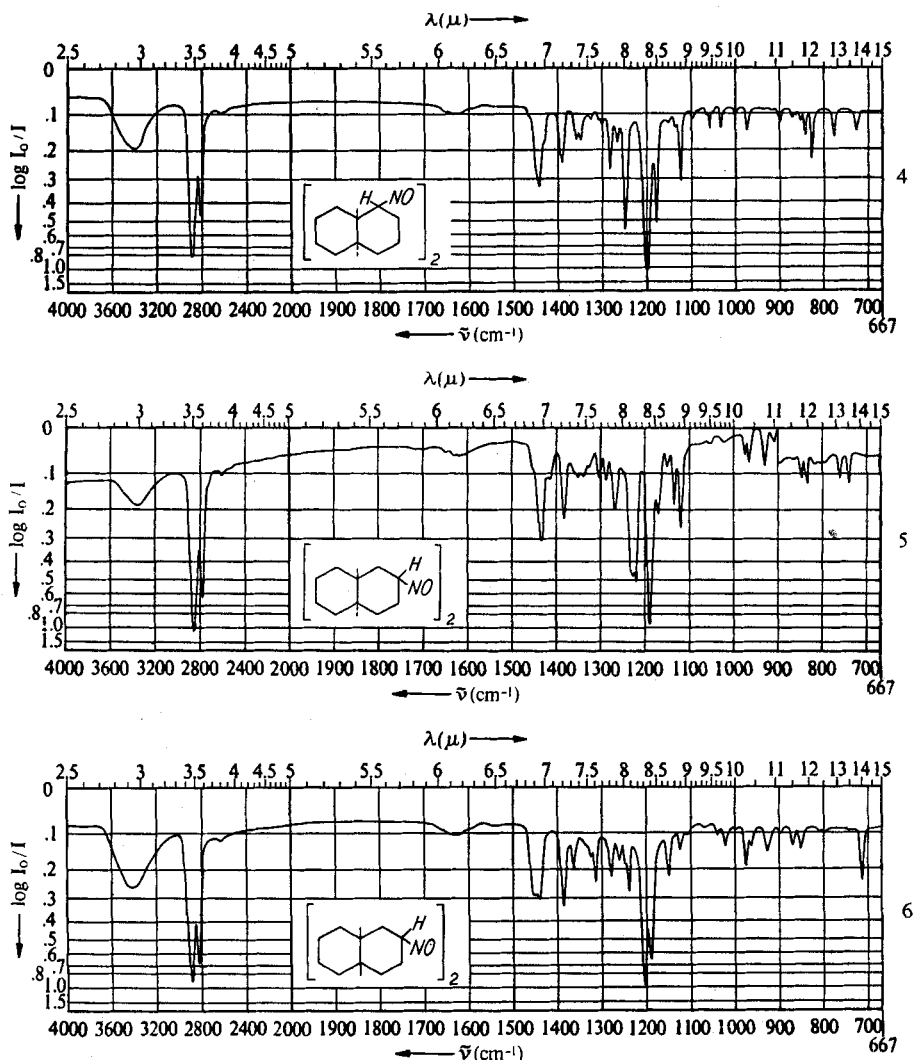
¹²⁾ Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), herausgeg. von E. MÜLLER, 4. Aufl., Bd. 2, S. 615, Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1953.

¹³⁾ W. HÜCKEL und M. BLOHM, Liebigs Ann. Chem. **502**, 124 [1933].

Diskussion der Spektren

a) IR-Spektren

Alle drei Bis-Nitrosoverbindungen zeigen die sehr intensive NO-Valenzschwingungsbande in der für Dimere mit *trans*-Stellung der ON—NO-Gruppe charakteristischen



Abbild. 4—6. IR-Spektren (fest in KBr). 4. Bis-[*trans*- α -nitroso-decalin]; 5. Bis-[*trans*- β -nitroso-decalin]; 6. Bis-[*cis*- β -nitroso-decalin]

Lage bei ca. 1200/ cm (8.33 μ)^{11,14}. Außerdem findet sich noch die bei der Mehrzahl der aliphatischen Nitrosodimeren anzutreffende mittelstarke Bande bei 728/ cm

¹⁴) W. LÜTTKE, Angew. Chem. 67, 235 [1955].

(13.95 μ) (*trans*- α -), 740/cm (13.5 μ) (*trans*- β -) bzw. 712/cm (*cis*- β -) (14.05 μ). Diese Bande dürfte, soweit bisher bekannt¹⁵⁾, der Schwingung der Bis-nitroso-Gruppe gegen den Molekülrest („C—N-Schwingung“) zukommen. Auch sie befindet sich in der im allgemeinen bei *trans*-Dimeren beobachteten Frequenzlage.

b) UV-Spektren

Die UV-Absorptionen aller drei untersuchten Bis-Nitrosoverbindungen sind nach Lage und Intensität sehr ähnlich (vgl. Tab. 2) und weisen beim Vergleich mit den Ergebnissen von B. G. GOWENLOCK und J. TROTMAN¹⁶⁾ eindeutig auf die *trans*-ON—NO-Konfiguration dieser Substanzen hin.

Die Bis-nitroso-dekalin zeigen eine zweite, sehr schwache Bande bei 206–207 m μ , deren Lage auf eine teilweise Umwandlung in die betreffenden Oxime durch UV-Licht während der Messung hindeutet⁴⁾.

3. UMLAGERUNG DER SEKUNDÄREN BIS-NITROSODEKALINE IN DIE ZUGEHÖRIGEN OXIME

Die Umlagerung der sekundären Bis-Nitrosoverbindungen des Dekalins (*trans*- α = I, *trans*- β = II, *cis*- β = III) in die entsprechenden Oxime gelingt leicht auf schon bekannten Wegen¹⁷⁾.

a) Thermische Umwandlung

Erhitzt man I, II oder III zum Schmelzen, so färbt sich die Schmelze vorübergehend blau, und bei weiterem Erwärmen schlägt die Farbe über Grün nach Bläßgelb oder Farblos um. Die wieder erstarrte Schmelze zeigt je nach Reinheit einen Schmp. (bei I und II), der einige Grade unter dem des entsprechenden Oxims liegt. III liefert eine zähflüssige, klebrige Substanz. Die Konstitution der entstandenen Oxime kann durch Schmelzpunkt, Misch-Schmp. mit einem authent. Präparat (I und II) und durch den Oximtest (I, II und III) eindeutig gesichert werden (vgl. auch die nachstehende X. Mitteil.). Die saure Hydrolyse dieser so gewonnenen Oxime liefert die Ausgangsketone der Synthese mit unveränderter sterischer Konfiguration des Grundgerüsts zurück. Erwärmt man Lösungen der Bis-nitroso-dekalin in polaren oder unpolaren Lösungsmitteln, so tritt zunächst eine mit fortschreitender Erwärmung zunehmende Blaufärbung auf, die bei den oberhalb von 50° siedenden Lösungsmitteln nach längerem Erhitzen (1/2 Stde.) verschwindet. Die Lösungen enthalten dann im wesentlichen die betreffenden Oxime^{3,17)}.

Der früher vorgeschlagene Mechanismus der thermischen Umlagerung von Bis-Nitrosoverbindungen konnte durch IR-spektroskopische Untersuchungen von W. LÜTTKE und Mitarbb.¹¹⁾ in der Zwischenzeit direkt bestätigt werden.

b) Umlagerung unter Katalyse mit Chlorwasserstoff bzw. Chlorwasserstoff und UV-Licht

Ätherische Lösungen der Verbindungen I, II, III, die mit Chlorwasserstoff gesättigt sind, scheiden beim Aufbewahren im Dunkeln nach mehreren Tagen die Oxim-hy-

¹⁵⁾ W. LÜTTKE, Habilitationsschrift, Univ. Freiburg (Brsg.) 1956.

¹⁶⁾ J. chem. Soc. [London] 1956, 1670.

¹⁷⁾ VI. Mitteil.: E. MÜLLER und H. METZGER, Chem. Ber. 90, 1179 [1957].

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

drochloride in Ausbeuten von 80–90% ab (aus I farblose, hygroskopische Kristalle, aus II farblose, hygroskopische Kristalle, aus III zähe, gelbliche Öltröpfchen), die nach dem Lösen in Wasser und Versetzen mit 2*n* NaOH bis p_H 4.5 die entsprechenden Oxime liefern: Aus I entsteht *trans- α -Dekalon-oxim*, aus II *trans- β -Dekalon-oxim* und aus III *cis- β -Dekalon-oxim*. Sie werden wie unter a) identifiziert.

Belichtet man hingegen, unter sonst gleichen Bedingungen, die oben genannten Lösungen der Bis-Nitrosoverbindungen mit UV-Licht, so erhält man bereits nach 20 bis 40 Min. die entsprechenden Oxim-hydrochloride in praktisch quantitativer Ausbeute¹⁸⁾.

Als bemerkenswertes Ergebnis der voranstehenden Versuche hebt sich heraus, daß bei allen ausgeführten Umlagerungsversuchen der verschiedenen sekundären Bis-Nitrosoverbindungen des Dekalins zu den entsprechenden Oximen in *keinem* Falle eine Umgruppierung des Grundgerüsts eingetreten ist.

Die Untersuchungen erfreuten sich der Unterstützung der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, der wir unseren besonderen Dank sagen. Wir danken ferner der Direktion der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG., Ludwigshafen a. Rh., insbesondere den Herren Proff. Dr. WURSTER und Dr. STEINHOFFER für die ständige Förderung unserer Arbeiten, sowie Herrn Doz. Dr. LÜTTKE, Univ. Freiburg (Brsg.), für die ausführliche Diskussion der in dieser Arbeit wiedergegebenen Spektren.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. Darstellung und Eigenschaften von Hydroxylaminen des Dekalins

a) *trans-N- α -Dekalyl-hydroxylamin*: 2 g (0.012 Mol) *trans- α -Dekalon* (Schmp. 33°) werden mit 1.5 g *Hydroxylamin-hydrochlorid* in Wasser/Methanol (75–25 Tle.) emulgiert und mit PtO₂ als Katalysator hydriert. Nach Aufnahme von 0.012 Mol *Wasserstoff* filtriert man vom Katalysator ab, macht die Lösung mit 2 *n* NaOH alkalisch und saugt den ausgefallenen Niederschlag ab. Aus Petroläther (Sdp. 50–70°) erhält man farblose verfilzte Nadeln vom Schmp. 106–107.5°. Sie sind in verd. Salzsäure löslich und reduzieren ammoniakalische Silbersalzlösung. Ausb. 1–1.3 g (rund 0.007 Mol) (60–75% d. Th.) *trans-N- α -Dekalyl-hydroxylamin*.

C₁₀H₁₉NO (169.2) Ber. C 70.95 H 11.32 N 8.28 Gef. C 71.04 H 11.38 N 8.28

Mol.-Gew. 285 (kryoskop. in Benzol), deutet auf Assoziation hin.

Hydrochlorid: Durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine trockene äther. Lösung des Hydroxylamins erhält man nahezu quantitativ farblose Nadeln vom Schmp. 157–158° (aus Essigester).

b) *trans-N- β -Dekalyl-hydroxylamin*: Darstellung wie unter 1a) aus *trans- β -Dekalon*, Schmp. 6°, n_D^{20} 1.4822. Man kristallisiert aus Petroläther (Sdp. 50–70°) um und erhält farblose Kristalle (Schuppen) vom Schmp. 93–94°. Sie sind in verd. Salzsäure löslich und reduzieren ammoniakalische Silbersalzlösung. Ausb. 1.35–1.5 g (rund 0.0085 Mol) (80–90% d. Th.) *trans-N- β -Dekalyl-hydroxylamin*.

C₁₀H₁₉NO (169.2) Ber. C 70.95 H 11.32 N 8.28 Gef. C 71.08 H 11.23 N 8.46

Mol.-Gew. 225 (kryoskop. in Benzol), deutet auf Assoziation hin.

Hydrochlorid: Farblose Nadeln vom Schmp. 168–169.5° (aus Essigester).

¹⁸⁾ l.c.¹⁾ VIII. Mitteil., S. 1197.

c) *cis-N-β-Dekalyl-hydroxylamin*: Darstellung wie unter 1a) aus *cis-β-Dekalon*, Schmp. -14° , n_D^{20} 1.4927. Man kristallisiert aus Petroläther (Sdp. $50-70^{\circ}$) um und erhält weiche, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. $140-141^{\circ}$. Sie sind in verd. Salzsäure löslich und reduzieren ammoniakalische Silbersalzlösung. Ausb. $0.85-1.1$ g (rund 0.006 Mol) ($50-65\%$ d. Th.) *cis-N-β-Dekalyl-hydroxylamin*.

$C_{10}H_{19}NO$ (169.2) Ber. C 70.95 H 11.32 N 8.28 Gef. C 70.94 H 11.32 N 8.48

Mol.-Gew. 275 (kryoskop. in Benzol), deutet auf Assoziation hin.

Hydrochlorid: Farblose Nadeln vom Schmp. $174-175^{\circ}$ (aus Essigester).

2. Bis-nitroso-dekalin

a) *Bis-[trans-α-nitroso-dekalin]*: Man löst 2 g *trans-N-α-Dekalyl-hydroxylamin-hydrochlorid* in wenig dest. Wasser und läßt unter Rühren und Eiskühlung Bromwasser zutropfen. Sobald die Bromfarbe eben noch bestehen bleibt, filtriert man den ausgefallenen flockigen Niederschlag ab und trocknet im Exsikkator. Nach dem Umkristallisieren aus Petroläther (Sdp. $30-50^{\circ}$), eventuell unter Zusatz von Acetonitril, erhält man farblose Nadeln, die bei $148-149^{\circ}$ schmelzen und sich dabei vorübergehend blau färben.

Sie zeigen die Liebermannsche Nitrosoreaktion¹²⁾, ferner eine starke IR-Doppelbande bei 8.36 und 3.42μ , die für Nitrosoverbindungen charakteristisch ist. Ausb. $75-85\%$ d. Th. Als Nebenprodukt findet sich in der Mutterlauge in geringen Mengen *trans-α-Dekalon-oxim*.

$C_{20}H_{34}N_2O_2$ (334.5) Ber. C 71.81 H 10.24 N 8.38 Gef. C 71.66 H 10.03 N 8.44

Mol.-Gew. 285 (kryoskop. in Benzol) nach $1\frac{1}{2}$ Stdn., vgl. S. 66.

b) *Bis-[trans-β-nitroso-dekalin]*: Wie unter 2a) beschrieben, erhält man farblose Kristalle vom Schmp. $133.5-134.5^{\circ}$ (aus Petroläther (Sdp. $30-50^{\circ}$) unter Zusatz von 10% Acetonitril). Ausb. $60-75\%$ d. Th. Als Nebenprodukt findet sich in der Mutterlauge eine geringe Menge *trans-β-Dekalon-oxim*.

$C_{20}H_{34}N_2O_2$ (334.5) Ber. C 71.81 H 10.24 N 8.38 Gef. C 71.65 H 10.16 N 8.28

Mol.-Gew. 270 (kryoskop. in Benzol), vgl. S. 66.

c) *Bis-[cis-β-nitroso-dekalin]*: Wie unter 2a) beschrieben, erhält man farblose Kristalle vom Schmp. $132-133.5^{\circ}$ (aus Petroläther (Sdp. $30-50^{\circ}$)). Ausb. $80-85\%$ d. Th. Als Nebenprodukt findet sich in der Mutterlauge eine geringe Menge *cis-β-Dekalon-oxim*.

$C_{20}H_{34}N_2O_2$ (334.5) Ber. C 71.81 H 10.24 N 8.38 Gef. C 71.73 H 10.12 N 8.61

Mol.-Gew. 290 (kryoskop. in Benzol) nach $1\frac{1}{2}$ Stdn., vgl. S. 66.