

EUGEN MÜLLER und ULRICH HEUSCHKEL

Über Nitrosoverbindungen, X¹⁾

Photo-Oximierung des Dekalins

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

(Eingegangen am 8. September 1958)

Reines *trans*-Dekalin liefert bei der Einwirkung von Chlor, Stickstoffmonoxid und Chlorwasserstoff in Gegenwart von UV-Licht etwa gleiche Mengen *trans*- α -Dekalon-oxim und *cis*- β -Dekalon-oxim. — Aus reinem *cis*-Dekalin erhält man auf diesem photochemischen Wege neben sehr geringen Mengen *cis*- α -Dekalon-oxim das *cis*- β -Dekalon-oxim in sehr guten Ausbeuten. — Als Nebenprodukt bildet sich unter geeigneten Bedingungen bei der Reaktion des *trans*-Dekalins das *trans*-*N*-Nitroso-*N*-dekalyl-hydroxylamin. Der Reaktionsmechanismus, insbesondere unter Berücksichtigung des sterischen Umbruchs des *trans*- in das *cis*-Dekalinskelett, wird erörtert.

Vor einiger Zeit konnten E. MÜLLER, H. METZGER und D. FRIES²⁾ zeigen, daß sich aus Cyclohexan und Cyclooctan unter geeigneten Bedingungen, bei gleichzeitiger Einwirkung von Chlor, Stickoxyd, Chlorwasserstoff und UV-Licht, unmittelbar die entsprechenden Oxim-hydrochloride in guten Ausbeuten gewinnen lassen. Dieses in präparativer Hinsicht reizvolle „Eintopfverfahren“ wurde an weiteren gesättigten Kohlenwasserstoffen geprüft.

Im folgenden berichten wir über Versuche, diese Lichtreaktion auf einen komplizierteren, gesättigten alicyclischen Kohlenwasserstoff, das Dekalin, zu übertragen.

Die besonderen Isomerie- und Konstellationsverhältnisse dieses cyclischen Kohlenwasserstoffes lassen interessante Aufschlüsse in verschiedener Hinsicht erwarten.

Ein wesentlicher Unterschied der Photoreaktion beim Dekalin im Vergleich zu den bisher untersuchten Kohlenwasserstoffen ergibt sich durch den verschiedenen Bindungszustand der substituierbaren Wasserstoffatome. Während beim Cyclohexan und Cyclooctan die CH-Bindungen der Methylengruppen im wesentlichen gleichartig sind und, bezüglich unserer Radikalreaktion, keine Stelle bevorzugter Reaktivität vorhanden ist, besitzt Dekalin zwei tertiär (C-9 und C-10) und 16 sekundär gebundene C-Atome, bei denen sicher mit Unterschieden in der Festigkeit der CH-Bindung und damit in der Reaktivität gegen Atome bzw. Radikale gerechnet werden muß.

Bei den Lichtreaktionen am Cyclohexan und Cyclooctan²⁾ zeigte es sich, daß die Reaktionsfähigkeit von alicyclischen Kohlenwasserstoffen gegenüber einem radi-

¹⁾ IX. Mitteil.: E. MÜLLER und U. HEUSCHKEL, Chem. Ber. 92, 63 [1959], vorstehend.

²⁾ VIII. Mitteil.: Chem. Ber. 90, 1188 [1957].

kalischen Angriff sich mit der Ringgröße ändert und daß die Stoll-Pitzer-Spannung³⁾ auf den Verlauf und die Ausbeute der Photo-Oximierung großen Einfluß hat.

Aus einigen Angaben der Literatur läßt sich bereits abschätzen, was wir bei unserer Lichtreaktion am Dekalin zu erwarten haben. Nach den Arbeiten von KHARASCH⁴⁾ und von ASINGER⁵⁾ ist die etwas höhere Reaktivität tertiär gebundener H-Atome gegenüber sekundär und vor allem primär gebundenen bekannt. Besonders aufschlußreich sind Angaben über Radikalreaktionen mit gesättigten Kohlenwasserstoffen von BROOK⁶⁾. Danach sollte das Dekalin mit seiner Reaktivität gegenüber radikalischen Agenzien zwischen Methylcyclohexan und Tetralin liegen, wobei *cis*-Dekalin gegenüber *trans*-Dekalin eine erhöhte Reaktionsfähigkeit zeigt.

1. PHOTO-OXIMIERUNG VON *trans*-DEKALIN

Methodik und Apparatur finden sich im Versuchsteil näher beschrieben. Als Ausgangsmaterial diente reines *trans*-Dekalin, das aus dem technischen Gemisch (20% *cis*- und 80% *trans*-Dekalin) nach N. D. ZELINSKY und M. B. TUROWA-POLLAK⁷⁾ dargestellt und anschließend zweimal im Vakuum über eine hochwirksame Füllkörperkolonne destilliert wurde⁸⁾.

Der Reinheitsgrad wurde durch den Brechungsindex kontrolliert. Mit einem so vorbereiteten reinen *trans*-Dekalin wurden Reihenbegasungen mit jeweils geändertem Mol.-Verhältnis von Stickoxyd zu Chlor von 1:1 bis 7:1, immer unter vergleichbaren Bedingungen, ausgeführt. Die Begasungsdauer betrug 2 $\frac{1}{2}$ Stdn., bei einer Chlor-Konzentration von 0.67 l/Stde. und einer Reaktionstemperatur von 14–16°.

Bei allen Versuchen wurden Sauerstoff und Feuchtigkeit ausgeschlossen. Vor der eigentlichen Begasung wurde 1/2 Stde. trockener Chlorwasserstoff durch das Dekalin geleitet, um auch eventuell gelösten Sauerstoff zu entfernen. Danach wurde das Gasgemisch mit dem gewählten NO:Cl₂-Verhältnis sowie ein kräftiger Chlorwasserstoffstrom eingeleitet und sofort die UV-Lampe eingeschaltet.

Der allgemeine Verlauf der Oximierung des Dekalins ist mit geringen Abweichungen folgender: Das zu Beginn farblose, klare Dekalin färbt sich 2–5 Min. nach Einschalten der Lampe gelb und trübt sich nach 5–10 Min. Nach 20–30 Min. bilden sich in der Lösung und an den Wänden des Gefäßes Tröpfchen eines farblosen bis gelblichen Öls. Die Tröpfchen sinken in der Lösung ab und sammeln sich am Boden des Reaktionsgefäßes, wo sie abgelassen werden können.

³⁾ M. KOBELT, P. BARMAN, V. PRELOG und L. Ruzicka, Helv. chim. Acta **32**, 259 [1949]; V. PRELOG, M. FAUSY, EL-NEWEIHY und O. HÄFLIGER, ebenda **33**, 1937 [1950]; CH. W. BEKKETT, K. S. PITZER und R. SPITZER, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2488 [1947].

⁴⁾ M. S. KHARASCH und G. BUCHI, J. Amer. chem. Soc. **73**, 632 [1951]; M. S. KHARASCH und H. C. BROWN, ebenda **61**, 2142 [1939]; M. S. KHARASCH, H. C. BROWN und T. H. CHAO, ebenda **62**, 3435 [1940]; M. S. KHARASCH, ST. S. KANE und H. C. BROWN, ebenda **63**, 526 [1941]; M. S. KHARASCH, SUTTON und WATERS, Discuss. Faraday Soc. **2**, 62 [1947]; M. S. KHARASCH, H. C. Mc BAY und W. H. URRY, J. org. Chemistry **10**, 306, 394 [1945].

⁵⁾ F. ASINGER, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 668 [1942]; H. B. HASS und Mitarbb., Ind. Engng. Chem. **27**, 1192 [1935]; **29**, 1337 [1937].

⁶⁾ J. H. T. BROOK, Angew. Chem. **67**, 751 [1955].

⁷⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1299 [1932].

⁸⁾ M. R. FENSKE, H. S. MYERS und D. QUIGGLE, Ind. Engng. Chem. **42**, 649 [1950].

Das abgelassene Produkt ist ölig-zäh und fast farblos. Erst bei höherem NO-Verhältnis wird es gelb bis braun, ebenso bei längerem Aufbewahren an der Luft. Es stellt ein Gemisch der Oxim-hydrochloride des Dekalins dar, das wie üblich aufgearbeitet wurde.

Das begaste Dekalin wird nach dem Ausschalten der Lampe $\frac{1}{2}$ Stde. zur Entfernung des noch gelösten, unverbrauchten Chlors mit Chlorwasserstoff gespült, um zu verhindern, daß dieses mit gelöstem Oxim unter Bildung der Chlornitrosoverbindung reagiert⁹⁾ und dadurch die Ausbeute und Reinheit des anfallenden Oxims verschlechtert.

Das Einleiten von Chlorwasserstoff anstelle von Stickstoff zur Entfernung von Chlor hat noch weitere Vorteile. Der Chlorwasserstoff ist in Dekalin leichter löslich als Stickstoff, verdrängt deshalb Chlor schneller und hat außerdem den Vorzug, daß alles noch gelöste Oxim restlos als Hydrochlorid abgeschieden wird, da Dekalon-oxim-hydrochlorid in Dekalin kaum löslich ist. Auf diese Weise läßt sich die Bildung der geminalen Chlornitrosoverbindungen vollständig unterdrücken. Als Nebenprodukte werden Chlor- und Nitrodekaline in sehr geringen Mengen gefunden und durch IR-Spektren identifiziert.

Die Reinheit der anfallenden Oxime ist am größten bei den NO:Cl₂-Verhältnissen 1:1 und 1:2.

Bei der Aufarbeitung der Oxim-hydrochloride ergibt sich folgendes:

Ein Teil des Rohproduktes stellt das *trans-a-Dekalon-oxim*¹⁰⁾ vom Roh-Schmp. 164° dar, das durch Analyse, Misch-Schmp. mit einem authent. Präparat, Oximtest mit Chlor⁹⁾ sowie durch UV- und IR-Spektren erkannt wurde.

Weiterhin läßt sich aus dem Rohprodukt der Oxim-hydrochloride ein zählüssiges *cis-β-Dekalon-oxim* (*syn-* und *anti-*) gewinnen. Durch Analyse, Oximtest mit Chlor, Übereinstimmung von IR- und UV-Spektren mit einem aus reinem *cis-β*-Dekalon und Hydroxylamin-hydrochlorid hergestellten Vergleichspräparat wurde die Verbindung sicher als *cis-β*-Dekalon-oxim erkannt. Auf die Trennung in *syn-* und *anti-* Form wurde verzichtet¹⁰⁾.

Die Ausbeuten an *trans-α*-Dekalon-oxim und *cis-β*-Dekalon-oxim beim Versuch mit *trans*-Dekalin in Abhängigkeit vom NO:Cl₂-Verhältnis zeigt die Abbild. 1.

Außer *cis-β*-Dekalon-oxim wurden bei größeren Ansätzen noch geringe Mengen farbloser Kristalle vom Schmp. 68–71° gefunden, die leicht sublimieren. Der Oxim-

⁹⁾ II. Mitteil.: E. MÜLLER, H. METZGER und D. FRIES, Chem. Ber. **87**, 1449 [1954]; **88**, 1898 [1955]; A. v. BAEDER, Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 651 [1895]; O. PILOTY und H. STEINBOCK, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 3104 [1902]; G. PONZIO, Gazz. chim. ital. **36** II, 98 [1906], zit. nach C. 1906 I, 1692; S. MITCHELL, K. SCHWARZWALD und G. K. SIMPSON, J. chem. Soc. [London] **1941**, 603; G. JA. WANAG und W. N. WITAL, Ber. Akad. Wiss. UdSSR [N. S.] **89**, 857 [1933], zit. nach C. **1954**, 1711.

¹⁰⁾ W. HÜCKEL, Liebigs Ann. Chem. **441**, 32 [1925], *trans-a-Dekalon-oxim*; Schmp. 168°; W. HÜCKEL und W. DOLL, Liebigs Ann. Chem. **526**, 107 [1936], *cis-a-Dekalon-oxime*: I. Schmp. 102°, II. Schmp. 69–70°; W. HÜCKEL und M. SACHS, Liebigs Ann. Chem. **498**, 166 [1932], *trans-β-Dekalon-oxime*: I. Schmp. 91°, II. Schmp. 99°; W. HÜCKEL und G. STELZER, Chem. Ber. **88**, 984 [1955], *cis-β-Dekalon-oxime*: I. Schmp. 91°, II. Schmp. 86.5°. (Das Gemisch von I und II ist zählüssig und kristallisiert erst nach monatelangem Aufbewahren, Schmp. zwischen 55 und 65°.)

test auch dieses Stoffes war positiv, IR-Spektrum und Verhalten geben Hinweise auf das Vorliegen von *trans*- β -Dekalon-oxim.

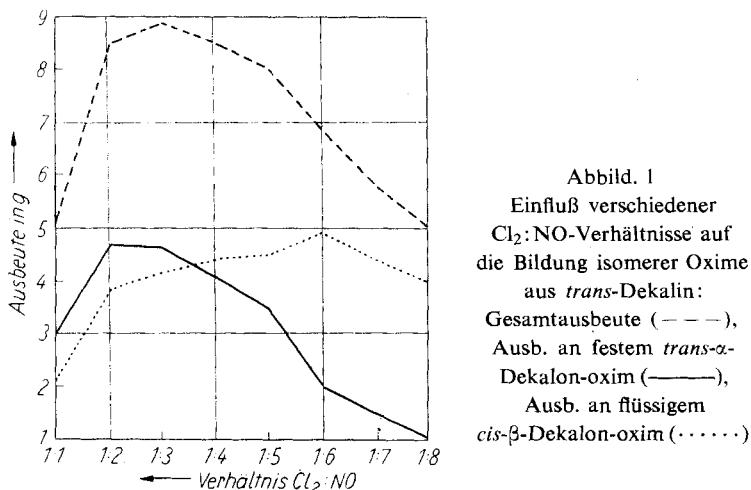


Abbildung 1
Einfluß verschiedener
Cl₂:NO-Verhältnisse auf
die Bildung isomerer Oxime
aus *trans*-Dekalin:
Gesamtausbeute (---),
Ausb. an festem *trans*- α -
Dekalon-oxim (—),
Ausb. an flüssigem
cis- β -Dekalon-oxim (····)

Die Ergebnisse der Photo-Oximierung des *trans*-Dekalins lassen sich so zusammenfassen: Bei einem Chlordurchsatz von 0.67 l/Stde. und der 2–5fachen Stickoxydmenge entsteht unter gleichzeitigem Chlorwasserstoffzusatz aus *trans*-Dekalin ein Gemisch von *trans*- α - und *cis*- β -Dekalon-oxim sowie sehr wenig *trans*- β -Dekalon-oxim in nahezu gleichbleibender Ausbeute von durchschnittlich 38 % d. Th., bez. auf eingesetztes Chlor als Radikalstarter. Die bisherige Maximalausbeute liegt bei 40.5 % d. Th. Das Isomerenverhältnis *trans*:*cis* ändert sich mit der Stickoxydkonzentration so, daß bei hohen NO-Konzentrationen weniger *trans*- α - und mehr *cis*- β -Dekalon-oxim gefunden wird, aber die Gesamtausbeute stark zurückgeht. In einer Nebenreaktion entsteht unter geeigneten Bedingungen *trans*- α -N-Nitroso-N-dekalyldihydroxylamin (vgl. S. 78).

2. PHOTO-OXIMIERUNG VON *cis*-DEKALIN

Reines *cis*-Dekalin wurde aus dem technischen Dekalingemisch (20 % *cis*- und 75 % *trans*-Dekalin) durch Abdestillieren des niedriger siedenden *trans*-Isomeren angereichert und dann über eine hochwirksame Füllkörperkolonne fraktioniert: Sdp.₁₂ 71–72°, *n*_D²⁰ 1.48113^{8,11}. Dieses reine *cis*-Dekalin wurde unter den gleichen Versuchsbedingungen wie das *trans*-Dekalin zur Photo-Oximierung eingesetzt.

Der allgemeine Verlauf der Reaktion zeigt außer einem früher einsetzenden Reaktionsbeginn keine Änderungen, und nur Endprodukte und Ausbeute sind wesentlich verschieden gegenüber den Versuchen mit *trans*-Dekalin.

Als Hauptprodukt entsteht bei einem Chlordurchsatz von 0.33 l/Stde. in sehr guten Ausbeuten (etwa 85 % Rohausbeute, ber. auf eingesetztes Chlor, vgl. Tab. 3) *cis*- β -De-

¹¹⁾ W. F. SEYER und R. D. WALKER, J. Amer. chem. Soc. **60**, 2125 [1938].

kalon-oxim, ferner sehr geringe Mengen *cis*- α -Dekalon-oxim, aber keine anderen isomeren Oxime in nachweisbaren Mengen.

Die Aufarbeitung des Oxim-hydrochlorids erfolgte wie beim *trans*-Dekalin-Versuch.

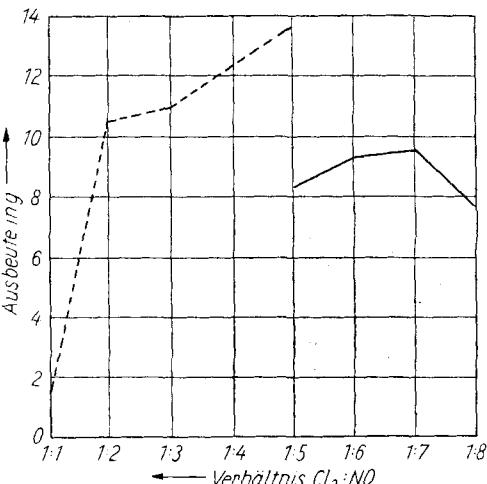


Abbildung. 2

Ausbeuten (Roh-Oxim) der Photo-Oximierung von *cis*-Dekalin in Abhängigkeit vom Cl₂: NO-Verhältnis bei einem Chlordurchsatz von 0.33 l/Stde. (—) und von 0.67 l/Stde. (---); aus apparativen Gründen wurden die Versuche mit höherem NO-Zusatz nur mit dem Chlordurchsatz von 0.33 l/Stde. durchgeführt.

Die Werte der Ausbeute können etwas streuen, bei gleichen Bedingungen können abweichende Resultate auftreten, weil die Abtrennung der Nebenprodukte (Dekalin und chlorierte Dekaline) nicht immer gleich gut gelingt.

Da alle bisher durch Photo-Nitrosierung gewonnenen Bis-Nitrosoverbindungen anderer Kohlenwasserstoffe bei niedrigeren Chlorkonzentrationen dargestellt wurden¹²⁾, könnte man folgern, daß beim *cis*-Dekalin bei einer Konzentration von 0.33 l/Stde. besonders günstige Bedingungen für die primäre Bildung der Bis-Nitrosoverbindungen vorliegen, die sich unter den Reaktionsbedingungen rasch in das Oxim umlagern.

Vielleicht sind auch die Gleichgewichtslöslichkeiten von Stickoxyd und Chlorwasserstoff im Dekalin gerade bei diesem Chlordurchsatz für die Reaktion optimal.

3. DISKUSSION DER SPEKTREN

UV-Spektren der verschiedenen Dekalonoxime

Die UV-Absorption der Dekalonoxime wurde in optisch reinem Methanol gemessen.

Tab. 1. UV-Spektren der Dekalonoxime

-Dekalon-oxim	Konz. (Mol/l)	ϵ	λ_{\max} (m μ)
<i>trans</i> - α -	1 · 10 ⁻⁴	5700	205.8
	5 · 10 ⁻⁴	3600	209
<i>trans</i> - β -	1 · 10 ⁻⁴	5000	205.8
	5 · 10 ⁻⁴	3200	209
<i>cis</i> - β -	1 · 10 ⁻⁴	6300	206.5
	5 · 10 ⁻⁴	3600	209.5

¹²⁾ III. Mitteil.: E. MÜLLER und H. METZGER, Chem. Ber. 88, 165 [1955].

Die UV-Spektren der Oxime sind einander sehr ähnlich, *trans*- α - und *trans*- β -Dekalon-oxim haben die gleiche Lage der Absorptionsmaxima. Dies deckt sich mit den Befunden bei anderen *cis-trans*-isomeren Verbindungen¹³⁾. Aus der Tabelle ist zu entnehmen, daß bei den Oximen offenbar das Lambert-Beersche Gesetz nicht exakt gültig ist. Man könnte dies auf die Assoziation der Oxime zurückführen, wofür außer dem zu hohen Molekulargewicht auch die Deutung der IR-Spektren sprechen würde.

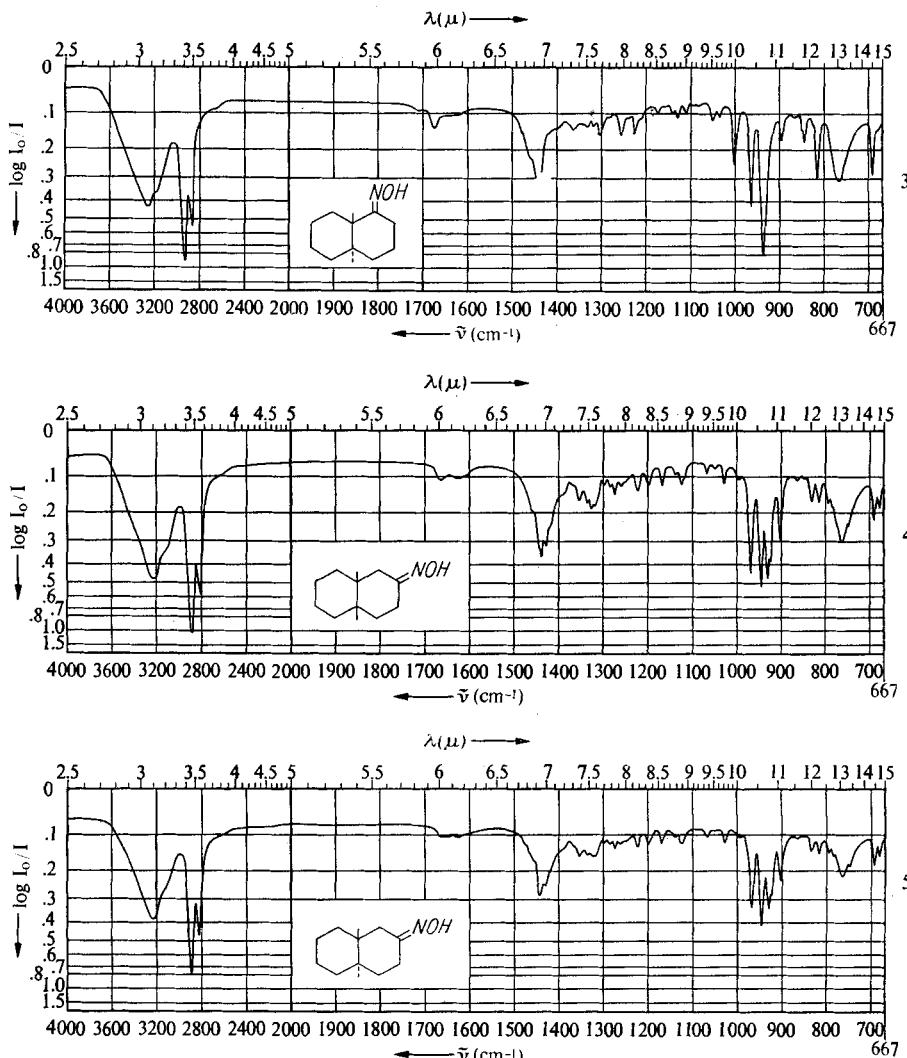


Abbildung. 3—5. IR-Spektren (fest in KBr). 3. *trans*- α -Dekalon-oxim; 4. *cis*- β -Dekalon-oxim; 5. *trans*- β -Dekalon-oxim

¹³⁾ D. BIQUARD, Bull. Soc. chim. France [V] 8, 722 [1941].

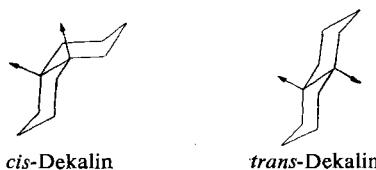
IR-Spektren

Wie schon die Spektren der Dekalyl-hydroxylamine und der entsprechenden Bis-Nitrosoverbindungen¹⁾ zeigen auch die IR-Spektren der drei Dekalon-oxime bei einheitlichem Gesamthabitus gewisse deutlich ausgeprägte Unterschiede. Man erkennt sofort bei allen drei Substanzen die OH-Valenzschwingung der assoziierten OH-Gruppe (Maximum bei ca. 3240/cm (3.09 μ) breit, unterlagert von der OH-Bande des im KBr vorhandenen Wassers), die C = N-Frequenz (schwache Bande bei ca. 1660/cm (6.02 μ), überlagert von der H₂O-Deformationsschwingung), ferner die ebene und die nichtebene OH-Deformationsschwingung der Oxim-hydroxyle bei ca. 1430/cm (7.0 μ) (zusammen mit CH₂-Deformation) bzw. ca. 750/cm (13.36 μ) (sehr breit). Die sehr intensive Bande bei 936/cm (10.7 μ) findet sich außer im Spektrum des *trans*- α -Dekalon-oxims auch bei den anderen Oximen und dürfte auf Grund der Befunde von CALIFANO und LÜTTKE¹⁴⁾ sowie der weiteren dort zit. Literatur zweifellos der N—O-Valenzschwingung zuzuordnen sein. Ganz entsprechend wird man auch bei den beiden anderen Oximen eine der Banden aus der intensiven Gruppe zwischen 900 und 1000/cm (10 und 11 μ) als N—O-Schwingung ansehen; allerdings muß hier offen bleiben, welche von den vier Banden als NO-Schwingung gedeutet werden muß. Die übrigen Banden dieser Gruppe können versuchsweise Frequenzen des Molekülgerüsts zugeordnet werden, welche durch die Anwesenheit der polaren Oximgruppe in ihrer Intensität verstärkt werden.

4. DISKUSSION DER VERSUCHSERGEBNISSE

*Die experimentell gefundene sterische Umlagerung eines Teils des *trans*-Dekalins in ein Derivat der *cis*-Reihe bei der photochemischen Oximierung und andererseits die Beibehaltung der Konfiguration beim *cis*-Dekalin erfordert zur Klärung des Reaktionsmechanismus ein kurzes Eingehen auf die sterischen Verhältnisse am Dekalin.*

Abgesehen von der verschiedenen räumlichen Stellung z. B. der tertiären Wasserstoffatome in 9- und 10-Stellung erfolgt die Verknüpfung der beiden Ringe sowohl in der *trans*- wie in der *cis*-Form durch Sesselformen.



Die Stellung der tertiär gebundenen H-Atome an C-9 und C-10 ist durch Pfeile bezeichnet.

Weitere Isomeriemöglichkeiten folgen aus der Orientierung der Kohlenstoff-Wasserstoffbindungen oder eventueller Substituenten bezüglich der Ebene des Kohlenstoffgerüsts entweder als axiale (senkrecht zur Kohlenstoffgerüstebene) oder als äquatoriale CH-Bindungen (in Richtung der Kohlenstoffgerüstebene). Aus diesen Isomeriemöglichkeiten ergeben sich z. B. für die Oxime 8 Isomere, von denen bisher 7 gefunden worden sind¹⁰⁾.

¹⁴⁾ S. CALIFANO und W. LÜTTKE, Z. physik. Chem. 6, 83 [1956].

Es fragt sich nun, wie die sterische Umwandlung des *trans*-Dekalins in ein Derivat des *cis*-Dekalins bei der photochemischen Oximierungsreaktion zustande kommt. Zur Deutung dieser Umlagerung sind folgende Tatsachen wesentlich:

1. Die Umwandlung von sek.-Bis-Nitrosoverbindungen des Dekalins in die entsprechenden Oxime erfolgt bei unseren Versuchsbedingungen stets unter *Beibehaltung der Konfiguration* des Dekalingerüstes.
2. *trans*-Dekalin selbst wird weder durch UV-Licht noch durch UV-Licht und Chlorwasserstoff, noch durch UV-Licht und Stickstoffmonoxid, noch durch UV-Licht, Stickstoffmonoxid und Chlorwasserstoff in das *cis*-Dekalingerüst umgelagert.
3. Das 9-Nitroso-dekalin ergibt unter unseren Bedingungen keine α - bzw. β -Dekalon-oxime.

Damit ist klargestellt, daß der Umbruch des *trans*- in das *cis*-Dekalingerüst auf einer früheren Reaktionsstufe, also vor der Bildung einer Nitrosoverbindung, zu suchen ist. Diese Reaktionsstufe kann nur ein primär gebildetes Dekaryl-(9)-Radikal sein. Es liegt nahe anzunehmen, und es entspricht auch den Modellvorstellungen, daß dieses primär gebildete Dekaryl-(9)-Radikal durch Wanderung eines H-Atoms aus einer axialen 3-Stellung — quer über den Ring hinweg — ein *cis*-Dekaryl-(3)-Radikal und dann mit dem Stickstoffmonoxid und Chlorwasserstoff endlich das *cis*- β -Dekalon-oxim ergibt. Diese „nicht klassische“ Deutung des Reaktionsablaufs, eine Reaktion, die bei Radikalen unseres Wissens noch nicht bekannt ist¹⁵⁾, bedarf einer weiteren Sicherung durch entsprechende Versuche, mit denen wir beschäftigt sind.

Offen muß ferner die Frage bleiben, ob das *trans*- α -Dekalon-oxim ebenfalls über ein primär gebildetes Dekaryl-(9)-Radikal und anschließende H-Atomverschiebung aus der 1-Stellung oder aber durch direkten Angriff der Chloratome auf C-1 entstanden ist.

Im übrigen zeigt das Stuart-Briegleb-Modell des *cis*-Dekalins z. T. eine erheblich „komprimierte“ Anordnung verschiedener Wasserstoffatome, womit die erhöhte Reaktivität des *cis*-Dekalins im Zusammenhang stehen kann. Das *cis*-Dekalin liegt bezüglich seiner Reaktivität bei der photochemischen Oximierungsreaktion nahe dem sehr leicht und glatt reagierenden Cyclooctan.

Neben den bisher genannten Oximen findet man bei geeigneter Reaktionsführung noch einen weiteren Stoff als Nebenprodukt, über den wir im folgenden berichten.

5. *trans*- α -N-NITROSO-N-DEKARYL-HYDROXYLAMIN

a) *Darstellung und Eigenschaften:* Leitet man bei der Oximierungsreaktion von *trans*-Dekalin gegen Ende der Begasung bei eingeschalteter Lampe zur Entfernung des gelösten Chlors noch einige Zeit (2 Std.) Stickoxyd durch die Lösung und läßt man diese dann längere Zeit (14 Tage) bei verschlossenem Gefäß im Sonnenlicht stehen, so kann man durch Einleiten von gasförmigem Ammoniak oder Schütteln mit konzentriert-wäßrigem Ammoniak einen flockig-weißen Niederschlag erhalten. Nach geeigneter Reinigung dieses farblosen Stoffes läßt sich zeigen, daß es sich um das

¹⁵⁾ Ionische Mechanismen dieser Art vgl. V. PRELOG und W. KÜNG, Helv. chim. Acta 39, 1394 [1956].

Ammoniumsalz des *N*-Nitroso-*N*-dekalyl-hydroxylamins handelt. Damit stimmen Analyse, chemisches Verhalten, IR-Spektren und UV-Spektren überein.

Ähnliche Verbindungen sind bereits bekannt^{16, 17)}.

Das in Wasser leicht lösliche Salz bildet bei Zugabe von verdünnter Salzsäure das freie *N*-Nitroso-*N*-dekalyl-hydroxylamin. Die Verbindung kann man wohl als *trans*- α -Derivat bezeichnen, da sie bei der Zersetzung mit einigen Tropfen konz. Salpetersäure in essigsaurer Lösung¹⁸⁾ Bis-[*trans*- α -nitroso-dekalin] liefert und sich andererseits aus *trans*- α -Dekalyl-hydroxylamin in salzsaurer Lösung unter Zugabe von Nitrit bildet¹⁶⁾. Wie dies schon vom Ammoniumsalz des *N*-Nitroso-*N*-phenyl-hydroxylamins (Cupferron) bekannt ist¹⁹⁾, bildet auch das hier genannte Ammoniumsalz des *N*-Nitroso-*N*-dekalyl-hydroxylamins¹⁷⁾ ähnlich wie das *N*-Nitroso-*N*-cyclohexyl-hydroxylamin schwerlösliche Metallsalze von Kupfer(II), Eisen(III), Kobalt(II). Die Fällung ist aber unspezifisch.

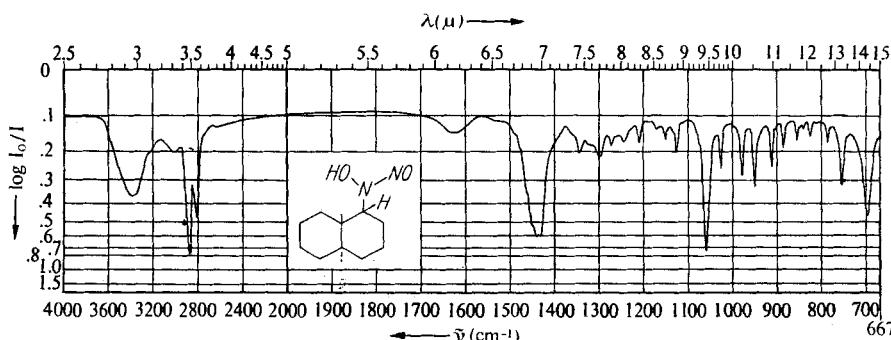


Abbildung 6. IR-Spektrum von *trans*- α -*N*-Nitroso-*N*-dekalyl-hydroxylamin (fest in KBr)

b) *Diskussion des IR- und UV-Spektrums:* Das IR-Spektrum weist in Übereinstimmung mit dem von E. MÜLLER und H. METZGER dargestellten *N*-Nitroso-*N*-cyclohexyl-hydroxylamin¹⁷⁾ und dessen Ammoniumsalz die für diese Verbindungsklasse typischen Banden auf. So weist die breite OH-Bande bei 3390/cm (2.95 μ) auf eine starke Assoziation hin, wie sie bei Verbindungen dieser Art bekannt ist. Das Auftreten der Bande bei 1626/cm (6.15 μ) dürfte ebenso wie ein Teil der Intensität der Bande bei 3390/cm (2.95 μ) wieder auf einen gewissen Wassergehalt des KBr zurückgehen. Die ungewöhnlich hohe Intensität der Bande bei 1438/cm (6.95 μ) spricht dafür, daß sie nur zum geringen Teil auf die hier üblicherweise anzutreffenden CH₂-Deformations-schwingungen zurückgeht; in erster Linie dürfte sie darauf beruhen, daß hier, ebenso wie in anderen Nitrosaminen²⁰⁾ die NO-Valenzschwingung zu suchen ist. Entsprechend liegt es nahe, die weitere intensive Bande bei 1060/cm (9.43 μ) als N—OH-Valenzschwingung des Substituenten (etwa entsprechend der C—OH-Valenzschwingung von Alkoholen bei ca. 1050/cm (9.5 μ)) zu deuten. Die breite Bande

¹⁶⁾ R. BEHREND und E. KÖNIG, Liebigs Ann. Chem. **263**, 217 [1891].

¹⁷⁾ V. Mitteil.: E. MÜLLER und H. METZGER, Chem. Ber. **89**, 396 [1956].

¹⁸⁾ R. BEHREND und E. KÖNIG, Liebigs Ann. Chem. **263**, 344 [1891].

¹⁹⁾ O. BAUDISCH, Chemiker-Ztg. **33**, 1298 [1909]; Dtsch. Reichs-Pat. 227659, 25. 12. 1908, Erf. O. BAUDISCH; Friedl. **10**, 125.

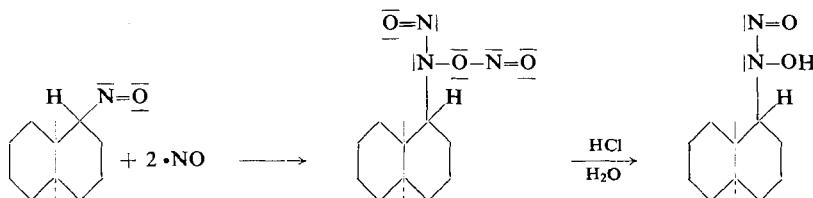
²⁰⁾ R. N. HASZELDINE und B. J. H. MATTINSON, J. chem. Soc. [London] **1955**, 4172.

bei ca. 695/cm (14.4 μ) wird man zwangslässig als nichtebene Deformationsfrequenz der OH-Gruppe betrachten.

Auch das UV-Spektrum gibt Hinweise auf die angenommene Konstitution²¹⁾: Für das *N*-Nitroso-*N*-dekalyl-hydroxylamin kann man zum Vergleich analoge Verbindungen heranziehen^{17,22,23)}. Kurvenform, Lage der Maxima und Absorption stimmen gut überein mit den hier gefundenen $\epsilon = 5700$ (λ_{max} 228.5 m μ).

c) Die Bildung dieses Hydroxylaminderivates dürfte wohl auf eine weitere Reaktion des Stickstoffmonoxys mit dem Nitrosodekalin zurückzuführen sein²⁴⁾.

Das zwischendurch gebildete *N*-Nitroso-hydroxylamin-nitrit wird durch den vorhandenen Chlorwasserstoff oder bei der Aufarbeitung gemäß der folgenden Formulierung in das freie *N*-Nitroso-hydroxylaminderivat aufgespalten:



Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für die Unterstützung unserer photochemischen Arbeiten. Ferner danken wir der DIREKTION DER BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK, Ludwigshafen a. Rh., insbesondere den Herren Proff. Dr. WURSTER und Dr. REPPE, sowie Herrn Dir. Dr. STEINHOFER für ihre ständige, freundliche Hilfe bei unseren Arbeiten.

Den DEUTSCHEN HYDRIERWERKEN AG., Düsseldorf, danken wir für die Überlassung einer größeren Menge von Dekalin und dessen Derivaten.

Ferner danken wir auch dem FONDS DER CHEMIE, insbesondere Herrn Prof. Dr. O. BAYER. Herrn Doz. Dr. W. LÜTTKE sind wir zu besonderem Dank für die ausführliche Diskussion der UV- und IR-Spektren verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Oximierung des Dekalins wurde mit der bereits beschriebenen Begasungsanlage^{2,25)} ausgeführt.

Die bisher üblichen U-Rohr-Strömungsmesser wurden durch überschlagsichere Strömungsmesser der Fa. HAAGE, Mülheim/Ruhr, ersetzt.

Der benötigte Chlorwasserstoff wurde einer Bombe entnommen und zur Trocknung durch konz. Schwefelsäure geleitet. Die Begasung und Aufarbeitung der Reaktionsprodukte erfolgte mit geringen Änderungen in der bereits beschriebenen²⁾ Weise.

Bei der Berechnung der auf eingeleitetes Chlor als Radikalbildner bezogenen Ausbeuten wurde unter Annahme einer mittleren Raumtemperatur von 20° und eines mittleren Druckes

²¹⁾ M. CARMACK und J. J. LEAVITT, J. Amer. chem. Soc. **71**, 1221 [1945]; R. N. JONES und G. D. THORN, Nat. Research Council, Ottawa, Can.; Can. J. Research **27 B**, 828 [1949], zit. nach C. A. **44**, 2848 f [1950]; Na- und K-Salze: G. KORTÜM und B. FINCKH, Z. physik. Chem., Abt. A **48**, 47 [1940].

²²⁾ R. N. HASZELDINE und J. JANDER, J. chem. Soc. [London] **1954**, 692.

²³⁾ M. CARMACK und J. J. LEAVITT, J. Amer. chem. Soc. **71**, 1221 [1949].

²⁴⁾ L. G. DONARUMA und D. J. CARMODY, J. org. Chemistry **22**, 635 [1957].

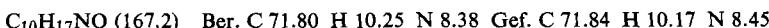
²⁵⁾ E. MÜLLER und H. METZGER, Chem. Ber. **87**, 1289 [1954].

von 730 Torr ein Molvolumen von 25.0 l zugrunde gelegt. Unter diesen Bedingungen wurden auch die Gasdrosseln geeicht.

1. Photo-Oximierung von *trans*-Dekalin

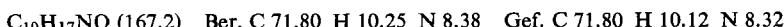
330 ccm *trans*-Dekalin werden 1/2 Stde. mit trockenem *Chlorwasserstoff* gesättigt. Dann wird unter Belichtung mit einer UV-Lampe Q 81 (Quarzlampengesellschaft Hanau) mit einem Gemisch von 0.67 l *Chlor*/Stde. und jeweils wechselnden Volumverhältnissen *Stickoxyd* (von 1:1 bis 1:8) begast, wobei ein kräftiger Strom von Chlorwasserstoff zugemischt wird (0.8–1.5 l/Stde.), Belichtungsdauer 2^{1/2} Stdn. Die Reaktionstemperatur wird nach Möglichkeit zwischen 14 und 17° gehalten. Man beobachtet die bereits im theoret. Teil geschilderten Erscheinungen. Zur Aufarbeitung nimmt man in n NaOH auf und bringt die Lösung auf pH 4–5. In diesem Bereich scheiden sich die Oxime des Dekalins als krümelige, halbfeste Masse ab, die sich durch scharfes Absaugen auf der Nutsche in 2 Komponenten trennen lässt: einen festen farblosen und einen gelbbraunen zähflüssigen Stoff. (Ausbeuten vgl. Tab. 2, unten).

Der feste farblose Stoff wird aus Petroläther (Sdp. 50–70°) oder Aceton umkristallisiert und schmilzt bei 163–164°. Er stellt nach Analyse, Misch-Schmp. mit einem aus *trans*- α -Dekalon, Schmp. 33°, und NH₂OH·HCl hergestellten Vergleichspräparat sowie nach dem Oximtest mit Chlor *trans*- α -Dekalon-oxim dar:



Mol.-Gew. 268 (kryoskop. in Benzol), deutet auf Assoziation hin.

Der gelbbraune, zähflüssige Stoff wird i. Vak. destilliert (Sdp.₁₂ 154–156°), wobei ein sirupartiger, zähflüssiger, farbloser Stoff (Gemisch von *syn*- und *anti*-Form, vgl. Anm.¹⁰ Ende) erhalten wird, der nach Analyse, Oximtest mit Chlor und nach Vergleich mit IR-Spektrum, Brechungsindex und Sdp. eines authent. Präparates sowie nach Hydrolyse mit 2n H₂SO₄ in der Wärme zu *cis*- β -Dekalon (Schmp. –14°) und NH₂OH, als *cis*- β -Dekalon-oxim identifiziert wird.



Mol.-Gew. 245 (kryoskop. in Benzol), deutet wieder auf Assoziation hin.

Aus der wäßr. Mutterlauge der Aufarbeitung der Oxim-hydrochloride lassen sich durch erschöpfendes Ausäthern ebenfalls noch Mengen von 0.5–1.2 g Oximgemisch gewinnen.

Das begaste Dekalin wird erst mit 2 n NaOH, dann mit Wasser ausgeschüttelt und nach dem Trocknen i. Vak. destilliert (Sdp.₁₂ 60–61°). Als Rückstand wird bei ausreichender HCl-Zufuhr während und 1/2 Stde. nach Abschalten der Lampe kein Oxim, wohl aber eine sehr geringe Menge chlorierter Dekaline und Nitrodekaline gefunden. Ausbeute an Oximen maximal 9 g (40.5 % d. Th., bez. auf einges. Chlor).

Tab. 2. Aufteilung auf *trans*- α - und *cis*- β -Dekalon-oxim je nach Cl₂:NO-Verhältnis
Mittlere Rohausbeuten nach 2^{1/2} Stdn. (je 3 Vers.)

Cl ₂ :NO	<i>trans</i> - α -Dekalon-oxim (in g)	<i>cis</i> - β -Dekalon-oxim (in g)	Gesamtausb. (roh) in % d. Th.
1:1	3.0	2.2	23.3
1:2	4.7	3.8	38
1:3	4.6	4.2	39.4
1:4	4.1	4.4	38.3
1:5	3.5	4.5	35.9
1:6	2.0	4.9	31
1:7	1.4	4.4	26.2

In den Mutterlaugen findet man bei größeren Ansätzen geringe Mengen farbloser Kristalle vom Schmp. 69–71°, die sich (Identifizierung vgl. S. 81) als *trans*- β -Dekalon-oxim erweisen.

2. Photo-Oximierung von *cis*-Dekalin

Jeweils 330 ccm *cis*-Dekalin wurden unter den gleichen Bedingungen wie *trans*-Dekalin bei ebenfalls wechselndem NO:Cl₂-Verhältnis in Reihenbegasungen untersucht. Der allgemeine Verlauf ist im theoret. Teil bereits beschrieben.

Als Hauptprodukt entsteht in sehr guten Ausb. nur *cis*- β -Dekalon-oxim sowie sehr geringe Mengen *cis*- α -Dekalon-oxim, aber keine anderen isomeren Oxime in nachweisbaren Mengen. Die Aufarbeitung der Ansätze erfolgte wie beim *trans*-Dekalin. Das entstehende Oxim lässt sich wie dort einwandfrei als *cis*- β -Dekalon-oxim charakterisieren.

Tab. 3. Mittlere Rohausbeute nach 2½ Stdn. (3 Vers.) an *cis*- β -Dekalon-oxim in Abhängigkeit vom Chlordurchsatz und vom Cl₂:NO-Verhältnis

Chlordurchsatz	Cl ₂ :NO	in g	Mittlere Rohausbeute in % d. Th., bez. auf einges. Chlor
0.67 l/Stde.	1:1	1.5	6.7
	1:2	10.5	47
	1:3	11	49
	1:4	12.3	55
	1:5	13.7	61.5
0.33 l/Stde.	1:5	8.3	75
	1:6	9.3	84
	1:7	9.5	86
	1:8	7.7	70

Die Ausbeuten bei niedrigerem Chlordurchsatz (0.33 l/Stde.) liegen demnach erheblich höher.

3. *trans*- α -N-Nitroso-N-dekanyl-hydroxylamin

Führt man die Oximierungsreaktion mit *trans*-Dekalin in größerem Maßstab (mehrere Liter, Quarzlampe Q 700) durch und leitet man hierbei gegen Ende der Begasung bei eingeschalteter Lampe zur Entfernung des gelösten Chlors noch einige Zeit (2 Stdn.) Stickoxyd hindurch und lässt man diese Lösung dann längere Zeit (14 Tage) bei verschlossenem Gefäß im Sonnenlicht stehen, so kann man durch Einleiten von gasförmigem Ammoniak oder Schütteln mit konzentriert-wäsr. Ammoniak einen flockig-weißen Niederschlag erhalten. Der Niederschlag ist leicht löslich in Wasser; beim Zufügen von verd. Salzsäure scheiden sich farblose Kristalle ab.

Diese werden abfiltriert, getrocknet und dann in Äther gelöst. Leitet man nun trockenes Ammoniak ein, so scheiden sich farblose Kristalle ab, die das NH₄-Salz des *N*-Nitroso-*N*-dekanhydroxylamins darstellen. Durch Lösen in Wasser oder Kochen in Benzol, wobei NH₃ entweicht, und Zugabe von verd. Salzsäure bzw. Einleiten von Chlorwasserstoff lässt sich das freie *N*-Nitroso-*N*-dekanhydroxylamin gewinnen. Farblose Nadeln vom Schmp. 59–60°, schwacher Geruch nach salpetriger Säure.

