

THEODOR WIELAND und DIETER GRIMM

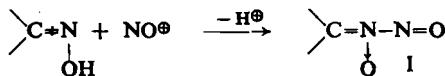
Mechanismus der Oximspaltung durch salpetrige Säure

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

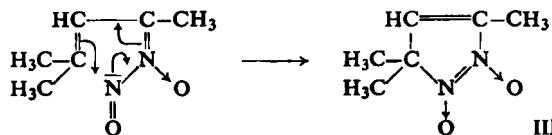
(Eingegangen am 7. Juli 1962)

Mit ^{18}O -haltiger salpetriger Säure entsteht aus Diacetylmonoxim Diacetyl und Distickstoffoxyd, dessen Sauerstoff zu etwa 89 % den Anreicherungsfaktor des verwendeten schweren Wassers aufweist. Bei der Oximspaltung wird also der Oximsauerstoff zum Carbonylsauerstoff.

Die von L. CLAISEN und O. MANASSE^{1, 2)} aufgefundene Reaktion von Oximen mit salpetriger Säure oder ihren Abkömmlingen führt unter N_2O -Entwicklung zu den Carbonylverbindungen; sie kann in verschiedener Weise vor sich gehen. Als ersten Schritt darf man mit ziemlicher Sicherheit einen elektrophilen Angriff des Nitrosylions am Oximstickstoff annehmen, der zu einem unbeständigen Nitrosonitron (I) führt.



Der Nitroso-Stickstoff hat stark elektrophilen Charakter; bei C-Nitrosoverbindungen sättigt er sich durch Dimerisierung ab, in Nitrosaminen oder Estern der salpetrigen Säure durch Einbeziehung des freien Elektronenpaares vom Nachbaratom in die Mesomerie. Dies ist beim Nitrosonitron (I) nicht möglich, durch Wanderung des Oxyd-Sauerstoffs entstehen z. B. im Fall des Pernitrosocamphers³⁾ und vielleicht auch bei Oximen der Gallensäuren⁴⁾ beständige Nitrimine $\text{C}=\text{N}-\text{NO}_2$ (II)⁵⁾. Diese Stabilisierungsart scheint dann einzutreten, wenn der Oxim-Kohlenstoff, z. B. durch benachbarte tert. Alkylgruppen eine erhöhte Elektronendichte besitzt. Das Pernitrosomesityloxyd⁶⁾, dem nach neuesten Untersuchungen von J. P. FREEMAN⁷⁾ die Struktur des 3.5.5-Trimethyl-isopyrazol-1.2-dioxyds (III) zukommt, entsteht durch Wechselwirkung mit der benachbarten Kohlenstoffdoppelbindung.



Oxime von 1.2-Diketonen oder α -Oxoestern, also solche mit nachbarständigen elektronenanziehenden Gruppen, wählen in Gegenwart von Säure die eingangs

1) O. MANASSE, Ber. dtsch. chem. Ges. **21**, 2176 [1888].

2) L. CLAISEN und O. MANASSE, Ber. dtsch. chem. Ges. **22**, 530 [1889]; Liebigs Ann. Chem. **274**, 71 [1893].

3) A. ANGELI und E. RIMINI, Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 1077 [1895]; F. TIEMANN, ebenda **28**, 1079 [1895].

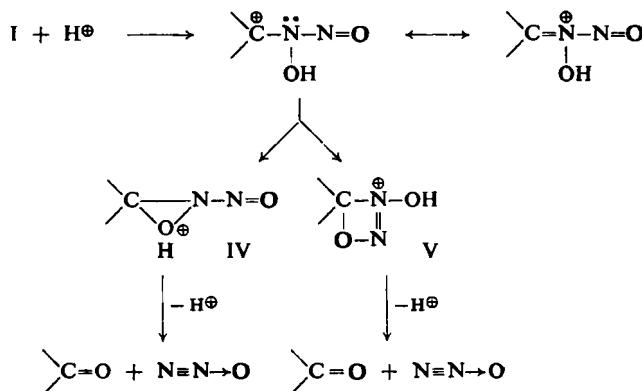
4) M. SCHENCK, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 198 [1942].

5) J. P. FREEMAN, J. org. Chemistry **26**, 4199 [1961].

6) C. HARRIES und R. GLEY, Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 1330 [1899].

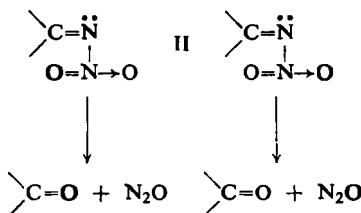
7) J. org. Chemistry **27**, 1309 [1962].

erwähnte Stabilisierung des Nitrosonitrons unter N_2O -Abspaltung. Dabei kann in intramolekularer Reaktion eine 3-Ring- (IV) oder 4-Ring-Zwischenstufe⁸⁾ (V) durchlaufen werden.



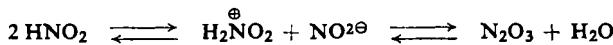
Wie durch Fettdruck des schweren Sauerstoffs der isotopmarkierten salpetrigen Säure kenntlich gemacht ist, führt die Reaktion über den 3-Ring (IV) zu einem maximal zu 100% markierten Distickstoffoxyd, die über den 4-Ring (V) zu isotopfreiem N_2O .

Als weitere Alternative könnte das zuerst entstehende Nitrosierungsprodukt I sich rasch zum Nitrimin II umlagern; unter dem Einfluß des elektrophilen Kohlenstoffs würde über einen 4-Ring in zwei gleichberechtigten Weisen die N_2O -Abspaltung erfolgen. Dann wäre maximal 50-proz. O-Markierung in N_2O zu erwarten.



Dieselbe Verteilung würde auch eine hydrolytische Spaltung von II zu Keton und Nitramid, das weiter in Wasser und N_2O zerfällt, erwarten lassen.

Wir haben die Frage mit ^{18}O -haltiger salpetriger Säure am Beispiel des Diacetylmonoxims untersucht. Die markierte salpetrige Säure lässt sich leicht erhalten, indem man eine Lösung von normalem Nitrit in ^{18}O -haltigem Wasser zunächst mit einem Bruchteil der berechneten Menge an Salzsäure ansäuer und den Ansatz, mit Heptan gegen Luft geschützt, etwa 1 Stde. bei Raumtemperatur stehenlässt. Nach C. A. BUNTON, D. R. LLEWELLYN und G. STEDMAN⁹⁾ setzt sich salpetrige Säure mit dem Sauerstoff des Wassers nach



⁸⁾ Die im Prinzip gleiche Spaltung von Oximen mit Nitrosylchlorid wird am Beispiel des Phenylglyoxalmonoxims von D. T. MANNING und H. A. STAUSBURY JR. (J. Amer. chem. Soc. 81, 4885 [1959]) über den 4-Ring formuliert. Dort befindet sich auch eine gute Übersicht der Literatur über Pernitrosoverbindungen.

⁹⁾ J. chem. Soc. [London] 1959, 568.

rasch ins Gleichgewicht. Gibt man dann das Monoxim und danach die zur Freisetzung der ganzen salpetrigen Säure nötige Menge Salzsäure zu, so hat jene den dem ^{18}O -Gehalt des Wassers entsprechenden Isotopengehalt. Die Zersetzung des Diacetylmonoxims erfolgte nach Zugabe von Salzsäure etwa bei pH 1 unter Stickstoff bei 40° in der im Versuchsteil beschriebenen Weise.

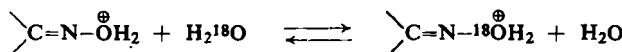
Zur Ermittlung der Zusammensetzung des gasförmigen Reaktionsgemisches wurde die Reaktion in normalem Wasser vorgenommen. Die massenspektrometrische Analyse¹⁰⁾ zeigte ein Gemisch folgender Zusammensetzung (in Vol. %)

NO_2 0.00 N_2O 46.7 NO 15.4 N_2 37.5 (Träger) A 0.04 H_2O 0.4

Demnach war die Anwesenheit von NO_2 , das wegen seiner dem N_2^{18}O gleichen Masse die Messung stören würde, ausgeschlossen.

Mit markierter salpetriger Säure enthielt die Gasprobe die Komponenten in etwa gleicher Verteilung. Der Überschuß an ^{18}O über den Gehalt des natürlichen Sauerstoffs (0.204 %) im $^{14}\text{N}_2^{18}\text{O}$ betrug 3.806 %. Bei einem Überschuß von 4.28 % an ^{18}O des bei der Reaktion verwendeten Wassers bedeutet dies einen ^{18}O -Einbau von ca. 89 % in das entstandene Distickstoffoxyd.

Ferner wurde Diacetylmonoxim in ^{18}O -haltigem Wasser bei gleicher HCl-Konzentration wie oben bei 42° 30 Min. lang gelöst gehalten und danach vom Wasser durch Abdestillieren befreit. Eine solche Probe gab bei Behandlung mit unmarkierter salpetriger Säure wie im Hauptversuch ein ^{18}O -freies N_2O . Daraus ist zu schließen, daß kein ^{18}O aus dem Oxim in das Distickstoffoxyd gelangt, selbst wenn ein Austausch des Oximsauerstoffs nach



erfolgt wäre.

Deshalb kann man aus dem ^{18}O -Einbau in das N_2O des Hauptversuchs folgern, daß mit salpetriger Säure weitaus der größte Teil der Oximmoleküle über den 3-Ring Zwischenzustand IV seinen Zerfall erleidet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

In 1.37 ccm Wasser leitet man unter Kühlung Chlorwasserstoff ein und verdünnt die erhaltene konz. Salzsäure mit 3 ccm Wasser. In einem Zweischenkelrohr werden in dieser Salzsäure 1.25 g Diacetylmonoxim suspendiert. In dem anderen Schenkel des Reaktionsgefäßes löst man 0.725 g Natriumnitrit in 1.1 ccm Wasser. Nachdem die Luft aus der Apparatur mit Reinstickstoff verdrängt ist, um die Oxydation von Stickstoffmonoxyd zu Stickstoffdioxyd zu verhindern, gibt man die Nitritlösung in kleinen Anteilen zu der Suspension des Diacetylmonoxims. Durch Eintauchen des Reaktionsgefäßes in warmes Wasser hält man die Reaktionstemperatur auf 42°. Das entwickelte N_2O wird in einer Gasbürette über gesätt. Kochsalzlösung aufgefangen. Zur massenspektrometrischen Untersuchung wurde es unter Zwischen-

¹⁰⁾ Herrn Dr. P. KRAUS, massenspektrometrisches Laboratorium der BASF, Ludwigshafen a. Rh., möchten wir auch hier sehr herzlich für die Ausführung der Analysen danken. Den Herren Drs. F. EBEL und G. HUMMEL gilt unser Dank für die Erlaubnis zur Inanspruchnahme dieser wertvollen Unterstützung.

schaltung eines Trockenrohres mit KOH in eine evakuierte Gassammelröhre übergeführt, aus der vorher durch Spülen mit Reinststickstoff der Luftsauerstoff restlos verdrängt war. Das ^{18}O -angereicherte Wasser zeigte laut massenspektrometrischer Analysen folgende atomare Häufigkeiten: ^{18}O 4.8 %, ^{17}O 0.7 %, ^{16}O 94.5 %, D 21.2 %, H 78.8 %. Bei der Verdünnung von 5.5 ccm des Wassers durch den Sauerstoff des nicht angereicherten Nitrits (0.725 g) erniedrigt sich sein ^{18}O -Gehalt auf 4.48 %, d. h. 4.28 % Überschuß über den normalen ^{18}O -Gehalt von 0.204 %.

Zur Ausführung des Versuchs mit ^{18}O -angereichertem Wasser wurde die Lösung von 0.725 g Natriumnitrit in 1.1 ccm H_2^{18}O mit Heptan überschichtet, mit 0.03 ccm der verdünnten Salzsäure angesäuert und bei 0° 1 Stde. stehen gelassen. Danach wurde die Umsetzung mit dem Diacetylmonoxim wie oben beschrieben vorgenommen. Das N_2O wies 4.01 Atom % ^{18}O , d. h. 3.81 % ^{18}O -Überschuß auf.

Gegenprobe auf Störung durch etwaigen ^{18}O -Austausch des Diacetylmonoxims: 1.25 g Diacetylmonoxim wurden in 4.37 ccm ^{18}O -angereicherter währ. Salzsäure (^{18}O -Gehalt ca. 2.28 %) suspendiert und bei 42° 1 Stde. stehengelassen. Sodann wurde die Salzsäure mit Natronlauge neutralisiert und das Wasser i. Vak. abgedampft. Mit dem über P_2O_5 getrockneten Rückstand wurde dann die Umsetzung mit normaler salpetriger Säure vorgenommen, die zu keinerlei Anreicherung an ^{18}O im entstandenen N_2O führte.