

THEODOR WIELAND und DIETER GRIMM

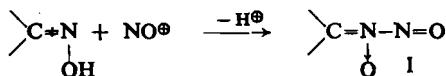
**Mechanismus der Oximspaltung durch salpetrige Säure**

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

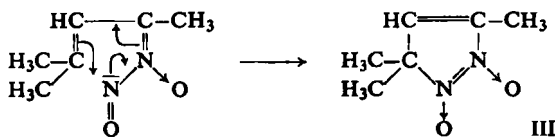
(Eingegangen am 7. Juli 1962)

Mit  $^{18}\text{O}$ -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<sup>1, 2)</sup> aufgefundene Reaktion von Oximen mit salpetriger Säure oder ihren Abkömmlingen führt unter  $\text{N}_2\text{O}$ -Entwicklung zu den Carbonylverbindungen; sie kann in verschiedener Weise vor sich gehen. Als ersten Schritt darf man mit ziemlicher Sicherheit einen elektrophilen Angriff des Nitrosyliums am Oximstickstoff annehmen, der zu einem unbeständigen Nitrosanitron (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 Elektronenpaars vom Nachbaratom in die Mesomerie. Dies ist beim Nitrosanitron (I) nicht möglich, durch Wanderung des Oxyd-Sauerstoffs entstehen z. B. im Fall des Pernitrosocampfers<sup>3)</sup> und vielleicht auch bei Oximen der Gallensäuren<sup>4)</sup> beständige Nitrimine  $\text{>C}=\text{N}-\text{NO}_2$  (II)<sup>5)</sup>. Diese Stabilisierungsart scheint dann einzutreten, wenn der Oxim-Kohlenstoff, z. B. durch benachbarte tert. Alkylgruppen eine erhöhte Elektronendichte besitzt. Das Pernitrosomesityloxyd<sup>6)</sup>, dem nach neuesten Untersuchungen von J. P. FREEMAN<sup>7)</sup> 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  $\alpha$ -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].

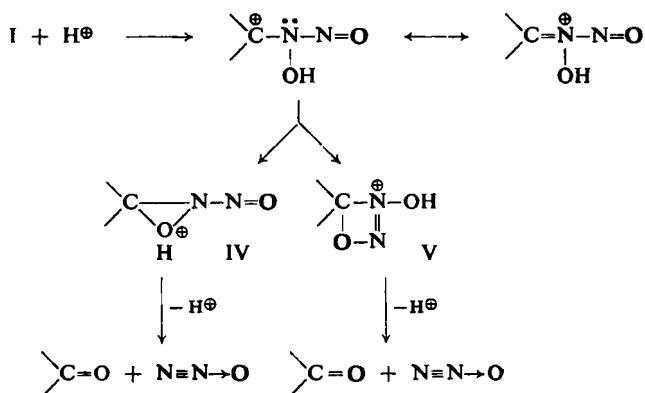
4) M. SCHENCK, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 198 [1942].

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

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

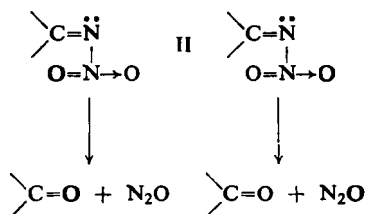
7) J. org. Chemistry **27**, 1309 [1962].

erwähnte Stabilisierung des Nitrosonitrons unter  $N_2O$ -Abspaltung. Dabei kann in intramolekularer Reaktion eine 3-Ring- (IV) oder 4-Ring-Zwischenstufe<sup>8)</sup> (V) durchlaufen werden.



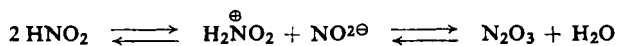
Wie durch Fettdruck des schweren Sauerstoffs der isotopmarkierten salpetrigen Säure kenntlich gemacht ist, führt die Reaktion über den 3-Ring (IV) zu einem maximal zu 100% markierten Distickstoffoxyd, die über den 4-Ring (V) zu isotopfreiem  $N_2O$ .

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  $^{18}\text{O}$ -haltiger salpetriger Säure am Beispiel des Diacetylmonoxims untersucht. Die markierte salpetrige Säure läßt sich leicht erhalten, indem man eine Lösung von normalem Nitrit in  $^{18}\text{O}$ -haltigem Wasser zunächst mit einem Bruchteil der berechneten Menge an Salzsäure ansäuert und den Ansatz, mit Heptan gegen Luft geschützt, etwa 1 Stde. bei Raumtemperatur stehenläßt. Nach C. A. BUNTON, D. R. LLEWELLYN und G. STEDMAN<sup>9)</sup> setzt sich salpetrige Säure mit dem Sauerstoff des Wassers nach



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

<sup>9)</sup> 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  $^{18}\text{O}$ -Gehalt des Wassers entsprechenden Isotopengehalt. Die Zersetzung des Diacetylmonoxims erfolgte nach Zugabe von Salzsäure etwa bei pH 1 unter Stickstoff bei  $40^\circ$  in der im Versuchsteil beschriebenen Weise.

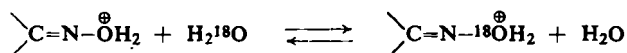
Zur Ermittlung der Zusammensetzung des gasförmigen Reaktionsgemischs wurde die Reaktion in normalem Wasser vorgenommen. Die massenspektrometrische Analyse<sup>10)</sup> zeigte ein Gemisch folgender Zusammensetzung (in Vol. %)

$\text{NO}_2$  0.00    $\text{N}_2\text{O}$  46.7    $\text{NO}$  15.4    $\text{N}_2$  37.5 (Träger)   A 0.04    $\text{H}_2\text{O}$  0.4

Demnach war die Anwesenheit von  $\text{NO}_2$ , das wegen seiner dem  $\text{N}_2^{18}\text{O}$  gleichen Masse die Messung stören würde, ausgeschlossen.

Mit markierter salpetriger Säure enthielt die Gasprobe die Komponenten in etwa gleicher Verteilung. Der Überschuß an  $^{18}\text{O}$  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  $^{18}\text{O}$  des bei der Reaktion verwendeten Wassers bedeutet dies einen  $^{18}\text{O}$ -Einbau von ca. 89 % in das entstandene Distickstoffoxyd.

Ferner wurde Diacetylmonoxim in  $^{18}\text{O}$ -haltigem Wasser bei gleicher HCl-Konzentration wie oben bei  $42^\circ$  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  $^{18}\text{O}$ -freies  $\text{N}_2\text{O}$ . Daraus ist zu schließen, daß kein  $^{18}\text{O}$  aus dem Oxim in das Distickstoffoxyd gelangt, selbst wenn ein Austausch des Oximsauerstoffs nach



erfolgt wäre.

Deshalb kann man aus dem  $^{18}\text{O}$ -Einbau in das  $\text{N}_2\text{O}$  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 Zwischenkelrohr 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 Stickstoffdioxid 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  $42^\circ$ . Das entwickelte  $\text{N}_2\text{O}$  wird in einer Gasbürette über gesätt. Kochsalzlösung aufgefangen. Zur massenspektrometrischen Untersuchung wurde es unter Zwischen-

<sup>10)</sup> 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  $^{18}\text{O}$ -angereicherte Wasser zeigte laut massenspektrometrischer Analysen folgende atomare Häufigkeiten:  $^{18}\text{O}$  4.8 %,  $^{17}\text{O}$  0.7 %,  $^{16}\text{O}$  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  $^{18}\text{O}$ -Gehalt auf 4.48 %, d. h. 4.28 % Überschuß über den normalen  $^{18}\text{O}$ -Gehalt von 0.204 %.

Zur Ausführung des Versuchs mit  $^{18}\text{O}$ -angereichertem Wasser wurde die Lösung von 0.725 g Natriumnitrit in 1.1 ccm  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  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  $\text{N}_2\text{O}$  wies 4.01 Atom %  $^{18}\text{O}$ , d. h. 3.81 %  $^{18}\text{O}$ -Überschuß auf.

*Gegenprobe auf Störung durch etwaigen  $^{18}\text{O}$ -Austausch des Diacetylmonoxims:* 1.25 g Diacetylmonoxim wurden in 4.37 ccm  $^{18}\text{O}$ -angereicherter wäßr. Salzsäure ( $^{18}\text{O}$ -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  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrockneten Rückstand wurde dann die Umsetzung mit normaler salpetriger Säure vorgenommen, die zu keinerlei Anreicherung an  $^{18}\text{O}$  im entstandenen  $\text{N}_2\text{O}$  führte.

---