

EUGEN MÜLLER, HANS GERD PADEKEN, MANFRED SALAMON  
und GERHARD FIEDLER

Über Nitrosoverbindungen, XIV \*)

## Direkte Photooximierung von Cycloalkanen

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 14. August 1964)

Cycloalkane werden mit Hilfe eines geeigneten Chlor/Stickstoffmonoxid-Gasmisches in Gegenwart von Chlorwasserstoff im Eintopfverfahren photooximiert. Das Gasgemisch wird kurz vor Eintritt in die Belichtungszone durch Überleiten über einen neuen Katalysator praktisch vollständig in Nitrosylchlorid übergeführt. Durch Variation des Chlor/Stickstoffmonoxid-Verhältnisses wird gezeigt, daß bei einem Verhältnis 1 : 2.5 optimale Oximausbeuten, die im Bereich von Cyclohexan bis Cyclododecan zwischen 87 und 96 % liegen, erzielt werden. Die Oximausbeutekurve der in Tetrachlormethan gelösten Cycloalkane weist beim Cycloheptan und Cyclodecan etwa gleiche, nicht sehr ausgeprägte Maxima auf. Durch Einsatz verschiedener Lichtquellen kann ferner gezeigt werden, daß die Photooximierung mit Wellenlängen von 350 bis 600 m $\mu$  durchführbar ist. Reaktionsmechanismen werden erörtert. Auf die technische Anwendbarkeit dieser Photooximierungen nach dem „Tübinger Verfahren“ wird hingewiesen.

### A. ALLGEMEINES

Für die Photooximierung von Alkanen bzw. Cycloalkanen nach dem „Tübinger Verfahren“ ist, wie nachstehend gezeigt wird, das Chlor/Stickstoffmonoxid-Verhältnis von ausschlaggebender Bedeutung. Frühere Untersuchungen ergaben, daß bei hohem Chlordurchsatz geminale Chlornitroso-Verbindungen<sup>1)</sup>, bei höherem Stickstoffmonoxid-Durchsatz Bis-nitroso-Verbindungen<sup>2)</sup> und bei extrem hohen Stickstoffmonoxid-Durchsätzen *N*-Nitroso-hydroxylamine<sup>3)</sup> erhalten werden. In der vorliegenden Arbeit wird nun das Chlor/Stickstoffmonoxid-Verhältnis im Bereich von 1 Mol. Chlor zu 2 bis 3 Moll. Stickstoffmonoxid variiert und das Gasgemisch über einen neuen Katalysator geleitet. Die hervorragende Rolle des Chlorwasserstoffs wird auch in diesem Fall zur Gewinnung von Oximen<sup>4,5,6)</sup> ausgenutzt. Um die Oximausbeuten der verschiedenen Kohlenwasserstoffe besser miteinander vergleichen zu können, wurden neben der Photooximierung der bei Raumtemperatur in Reinsubstanz flüssigen Kohlenwasserstoffe alle Cycloalkane zusätzlich in 30 Gew.-% Tetrachlormethanlösung untersucht. Die als Gemisch von Hydrochloriden anfallenden

- \*) XIII. Mitteil.: E. MÜLLER und U. HEUSCHKEL, Z. Naturforsch. **19b**, 1021 [1964].
- 1) E. MÜLLER und H. METZGER, Chem. Ber. **87**, 1282 [1954]; **88**, 1891 [1955]; **90**, 1179 [1957].
- 2) E. MÜLLER und H. METZGER, Chem. Ber. **88**, 165 [1955].
- 3) E. MÜLLER und U. HEUSCHKEL, Z. Naturforsch. **19b**, 1021 [1964].
- 4) H. METZGER und E. MÜLLER, Chem. Ber. **90**, 1185 [1956].
- 5) Y. ITO, Bull. chem. Soc. [Japan] **29**, 227 [1956]; A. A. ARTEM'EV, A. A. STREL'TSOVA, E. V. GENKINA und K. S. VULFSOHN, Khim. Nauka i Prom. **3**, 629 [1958], C. A. **53**, 3900<sup>1</sup> [1959]; C. MATASA, Chim. et Ind. **91**, 1 [1964].
- 6) V. MARTELLO und Mitarb., Chim. e Ind. [Milano] **36**, 952 [1956].

Oxime<sup>7)</sup> werden als solche oder als Hydrochloride isoliert; ihre Reinheitsbestimmung erfolgt, soweit experimentell möglich, über die 2,4-Dinitro-phenylhydrazone. Die Cycloalkanonoxime entstehen in Ausbeuten von 87–96% meist in vorzüglicher Reinheit.

### 1. Katalysator

Mit fertigem Nitrosylchlorid werden bei der Photooximierung wesentlich höhere Ausbeuten erzielt (vgl. z. B.<sup>8)</sup>) als nach dem älteren „Tübinger Verfahren“ ( $\text{Cl}_2 + \text{NO} + \text{HCl}$ ). Einer der Gründe hierfür könnte der große Löslichkeitsunterschied von Stickstoffmonoxid und Nitrosylchlorid in Cycloalkanen sein (z. B. beim Cyclohexan  $\text{NO} : \text{NOCl} = 1 : 100$ ). Es liegt nahe, einen neuen Katalysator zu verwenden, der das Chlor/Stickstoffmonoxid-Gasmisch kurz vor dem Einleiten in das Reaktionsgefäß möglichst quantitativ und rasch in Nitrosylchlorid umwandelt<sup>9)</sup>. Als Katalysatoren<sup>10)</sup> eignen sich nebengruppenelement-haltige Alumosilikate, wobei sich der „Kali-Perl-Katalysator-Alt“ (10%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 90%  $\text{SiO}_2$ , 0.15%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) der Kalichemie als am geeignetsten erwies. Durch Wahl des richtigen Chlor/Stickstoffmonoxid-Verhältnisses (s. u.) wird das vom fertigen Nitrosylchlorid ausgehende Verfahren sogar noch übertroffen.

### 2. Temperatur- und Konzentrations-Abhängigkeit

Eine Temperaturabhängigkeit kann bei diesem Verfahren zwischen 0 und 30° nicht festgestellt werden.

Beim Cyclodecan (Schmp. 11.8°) und Cyclododecan (Schmp. 59.3°), die in Tetrachlormethanlösung photooximiert werden müssen, beobachtet man im Konzentrationsbereich von 10–50% bzw. 10–30% mit steigender Kohlenwasserstoffkonzentration eine lineare Zunahme der Ausbeute von maximal 5%. Ganz allgemein geht die Oximausbeute bei den meisten Cycloalkanen um 2–5% beim Arbeiten in 30 Gew.-% Tetrachlormethanlösung zurück. Lediglich beim Cycloheptan tritt eine Ausbeutesteigerung um 5% ein. Das aktive Gasgemisch sollte eine Konzentration von 0.1% im Cycloalkan nicht überschreiten.

### 3. Lichtquellen

Entsprechend unseren früheren Versuchen wird die Quecksilberhochdrucklampe TQ 81 der Quarzlampen Gesellschaft mbH, Hanau, als Lichtquelle benutzt. Um zu untersuchen, ob das Nitrosylchlorid auch oberhalb seiner Bande von 475  $\mu\mu$  (vgl. dazu Abbild. 4, S. 1899) reagiert, haben wir auch die Natriumdampflampe zur Photo-

<sup>7)</sup> Vgl. H. SAITO, K. NUKADA und M. OHNO, *Tetrahedron Letters* [London] 31, 2124 [1964].

<sup>8)</sup> BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG (Erf. W. REPPE, H.-J. RIEDEL und O. v. SCHICKH), Dtsch. Bundes-Pat. 973677 [1956] ≡ Amer. Pat. 2879215 [1959] ≡ Engl. Pat. 788436 [1958], C. A. 52, 16252d [1958]; 54, 344c [1960]; BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG (Erf. O. v. SCHICKH und H. METZGER), Dtsch. Bundes-Pat. 1070172 [1958] ≡ Engl. Pat. 846840 [1958], C. A. 55, 9309c [1961]; Dtsch. Bundes-Pat. 1079036 [1958], C. A. 55, 17545c [1961].

<sup>9)</sup> BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG (Erf. E. MÜLLER und H. G. PADEKEN), D. A. S. 1169903 [1962]; vgl. ferner BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG (Erf. E. MÜLLER und H. G. PADEKEN), Franz. Pat. 1337512 [1962], C. A. 60, 2799g [1964].

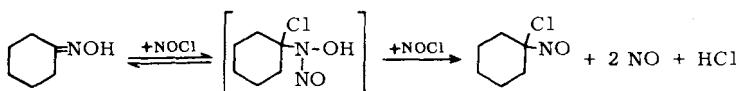
<sup>10)</sup> Das Gasgemisch kann auch innerhalb der Reaktionslösung durch den dann dort befindlichen Katalysator geleitet werden. Man erhält jedoch so niedrigere Oximausbeuten.

oximierung eingesetzt. Hierzu war zunächst zu ermitteln, ob das Lambert-Beersche Gesetz gültig ist; dies konnte in entsprechenden Versuchen bestätigt werden.

#### 4. Der Chlorwasserstoffzusatz

Bereits früher haben wir<sup>4)</sup> beobachtet, daß ein Chlorwasserstoffzusatz bei der Photooximierung nicht nur die Umlagerung des Bis-nitroso-cycloalkans zum entsprechenden Oxim beschleunigt und das Oxim als schwerlösliches Hydrochlorid leicht zur Abscheidung bringt, sondern daß er vor allem auch die Ausbeuten an Oximhydrochloriden wesentlich erhöht.

Da beim Chlorwasserstoffzusatz praktisch keine 1-Chlor-1-nitroso-Verbindung mehr entsteht, liegt es zunächst nahe, mit A. A. ARTEM'EV und Mitarbb.<sup>11)</sup> anzunehmen, daß entsprechend dem möglichen Gleichgewicht



durch den Chlorwasserstoffzusatz die Oximbildung auf Kosten der 1-Chlor-1-nitroso-Verbindung begünstigt wird. (Die experimentelle Prüfung dieser Ansicht steht noch aus.)

#### 5. Der Lampenbelag

Bei Dauerversuchen (50 Stdn.) erweist sich der entstehende dunkle Belag auf der Lampen- bzw. Kühleroberfläche als außerordentlich störend. Die Herkunft dieses Belages, der auf der thermischen oder photochemischen Zersetzung photochemisch gebildeter Stoffe beruhen kann, ist noch nicht sicher geklärt. Durch gewisse Zusätze<sup>12)</sup> oder durch Berieseln der Kühleroberfläche mit konz. Schwefelsäure<sup>13)</sup> und noch in anderer Weise<sup>14)</sup> läßt sich dieses besonders in verfahrenstechnischer Hinsicht außerordentlich störende Phänomen vollständig beheben.

### B. DAS CHLOR/STICKSTOFFMONOXID-VERHÄLTNIS

Wie bereits oben erwähnt, wird durch die Verwendung eines neuen Katalysators unser „Tübinger Verfahren“ dem Nitrosylchlorid/Chlorwasserstoff-Verfahren äquivalent. Es zeigte sich jedoch, daß nicht etwa ein Verhältnis von Chlor : Stickstoffmonoxid wie 1 : 2 die maximalen Ausbeuten liefert, sondern das Verhältnis 1 : 2.5 (s. Abbild. 1).

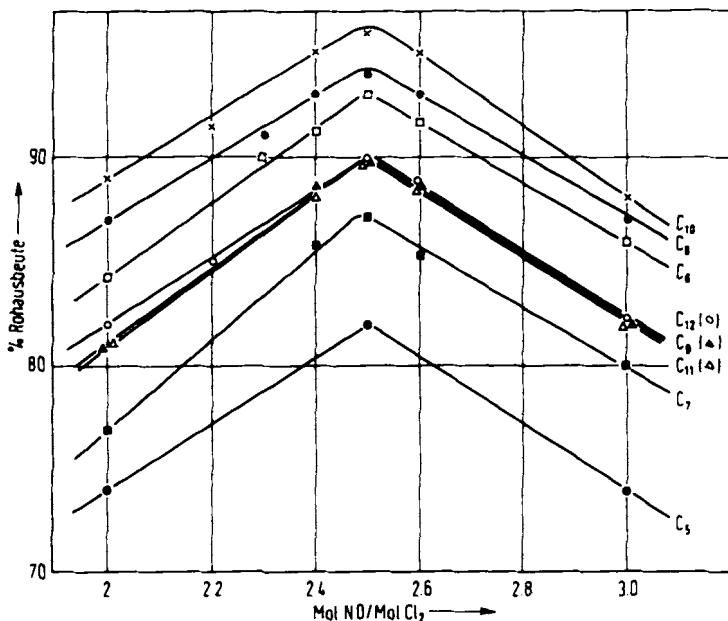
Mit dem letzteren Gasverhältnis wird sogar das Nitrosylchlorid/Chlorwasserstoff-Verfahren (ohne Stickstoffmonoxidzusatz) übertroffen. Zur Stützung unserer Befunde wurde bei der Photooximierung mit reinem Nitrosylchlorid Stickstoffmonoxid zugesetzt. Der Stickstoffmonoxid-Zusatz liefert auch hier eine etwas höhere Oximausbeute (s. Tab. 1).

<sup>11)</sup> A. A. ARTEM'EV, A. A. STREL'TSOVA, E. V. GENKINA und K. S. VUL'FSO, Khim. Nauka i Prom. 3, 629 [1958], C. A. 53, 3900<sup>i</sup> [1959].

<sup>12)</sup> Eigene unveröffentlichte Beobachtungen; BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG (Erf. E. MÜLLER und G. SCHMID), Franz. Pat. 1326983 (1961), C. A. 59, 11290<sup>b</sup> [1963].

<sup>13)</sup> TOYO RAYON (Erf. Y. ITO), D. A. S. 1150975 [1963].

<sup>14)</sup> BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG (Erf. H. METZGER und D. WEISER), Franz. Pat. 1312347 [1962].



Abbild. 1. Cycloalkanonoxim-Rohausbeuten in Abhängigkeit vom Chlor/Stickstoffmonoxid-Verhältnis (bez. auf Chlor) (mit Katalysator und Quecksilberhochdrucklampe TQ 81). Cyclopentan mit 30, Cyclodecan mit 50 und Cyclododecan mit 30 Gew.-% in  $\text{CCl}_4$ , alle übrigen in Reinsubstanz eingesetzt

Für das zur Erzielung von maximalen Oximausbeuten notwendige Chlor/Stickstoffmonoxid-Gasverhältnis von 1 : 2.5 haben wir bis heute noch keine zwingende Erklärung.

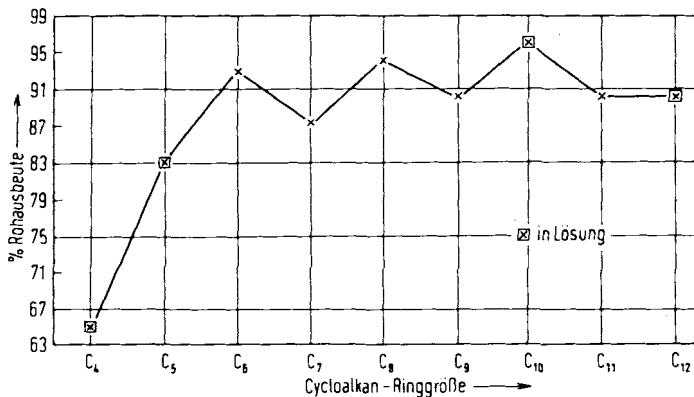
Tab. 1. Vergleichende Belichtungsversuche am Cyclododecan, Cyclooctan und Cyclohexan mit einer Quecksilberhochdrucklampe TQ 81

Methode	% Oxim-Reinausb., bez. auf eingesetztes $\text{Cl}_2$ bzw. $\text{NOCl}$		
	Cyclododecan (30 Gew.-%/ $\text{CCl}_4$ )	Cyclooctan	Cyclohexan
NOCl	81	87	84
NOCl + 0.25 NO	86	92	89
NO + $\text{Cl}_2$ (2.5 : 1) + Katalysator	86	92	89

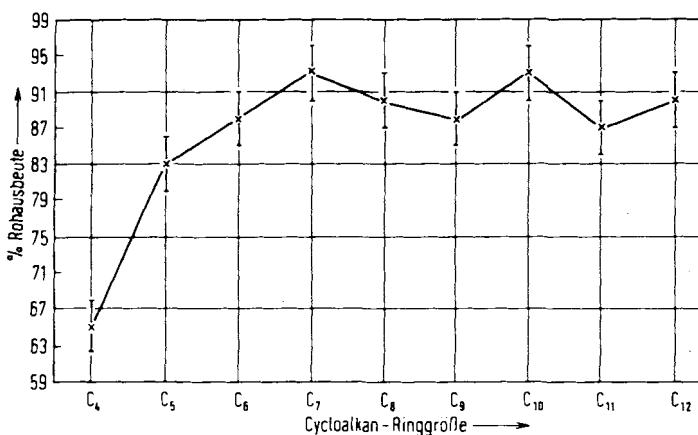
#### C. VERGLEICH DER CYCLOALKANONOXIM-AUSBEUTEN IN ABHÄNGIGKEIT VON DER RINGGRÖSSE DER EINGESETZTEN CYCLOALKANE

Mit unserem verbesserten Verfahren haben wir mit der TQ 81-Lampe einmal verschiedene Cyclane, wo experimentell möglich, in Reinsubstanz (Abbild. 2), zum anderen wegen des besseren Vergleichs alle Cyclane vom Cyclobutan bis zum Cyclododecan in 30 Gew.-% Tetrachlormethanolösung photooximiert (Abbild. 3). Aus

präparativen Gründen ist es schwierig, die Oximausbeuten genauer als auf  $\pm 3\%$  anzugeben.



Abbild. 2. Cycloalkanoxim-Ausbeuten (bez. auf einges. Chlor) bei einem Chlor/Stickstoffmonoxid-Verhältnis von 1 : 2.5 (mit Katalysator und Quecksilberhochdrucklampe TQ 81) in Reinsubstanz: Cyclohexan, -heptan, -octan, -nonan, -undecan; 30 Gew.-% / Tetrachlormethan: Cyclobutan, -pentan, -dodecan; 50 Gew.-% / CCl<sub>4</sub>: Cyclodecan, alles unter Chlorwasserstoffzusatz



Abbild. 3. Cycloalkanoxim-Ausbeuten (bez. auf Chlor) bei einem Chlor/Stickstoffmonoxid-Verhältnis von 1 : 2.5 (mit Katalysator und Quecksilberhochdrucklampe TQ 81; 30 Gew.-% Cycloalkan/Tetrachlormethan) unter Chlorwasserstoffzusatz

Die Resultate zeigen folgende Tatsachen auf:

1. Die Oximausbeuten der Cycloalkane vom Cyclohexan bis zum Cyclododecan liegen alle zwischen 87 und 96%, bezogen auf eingesetztes Chlor (vgl. Abbild. 2).
2. Bei der Photooximierung in Lösung sinken die Ausbeuten im allgemeinen um 2—5% ab mit Ausnahme des Cycloheptans.

3. Cycloheptan und Cyclodecan liefern in 30 Gew.-% Tetrachlormethanlösung die höchsten Oximausbeuten. Cyclobutan und Cyclopentan fallen in ihren Oximausbeuten stark ab. Cyclopropan lässt sich unter unseren Bedingungen überhaupt nicht mehr photooximieren.

4. Die Ausbeuteschwankungen liegen teilweise nur wenig außerhalb der Reproduzierbarkeitsgrenzen.

Zur Absicherung unserer Befunde haben wir bereits einige kompetitive Versuche mit  $^{14}\text{C}$ -markiertem Cyclohexan durchgeführt (Tab. 2). Sie bestätigen die relativ geringen Unterschiede bei der Photooximierung der verschiedenen Ringe. In präparativer Hinsicht ist dieses Verhalten der mittleren Ringe nur günstig.

Tab. 2. Kompetitive Photooximierung von  $^{14}\text{C}$ -Cyclohexan und Cyclooctan bzw. Cyclododecan im Vergleich mit den aus den Umsetzungen der einzelnen Cycloalkane gewonnenen Oximausbeuten, bez. auf Cyclohexan = 1

	kompetitiv	Ausbeutevergleich
$\text{C}_8/\text{C}_6$	$1.13 \pm 0.07$	1.02
$\text{C}_{12}/\text{C}_6$	$0.99 \pm 0.04$	1.00

Wenngleich sich somit in den Oximausbeuten nach beiden Verfahren bisher keine sehr deutlichen Unterschiede in Abhängigkeit von der Ringgliederzahl bemerkbar machen, so heben sich doch der Sieben- und der Zehnring beim Arbeiten in Lösung mit ihren maximalen Oximausbeuten ab. Die im Verhältnis zur Photooximierung des Cycloheptans in Reinsubstanz erhöhte Ausbeute beim Arbeiten in 30 Gew.-% Lösung dürfte rein präparative Gründe haben. (Das nur klebrig bei der Photooximierung in Reinsubstanz anfallende Cycloheptanonoxim-hydrochlorid setzt die Lampenkühleroberfläche zu.) Bezuglich des Zehnrings ähnelt unser Ergebnis dem bei der katalysierten Homologisierung der Cycloalkanone mit Diazoäthan<sup>15)</sup>. Es liegt nahe, hier wie dort letztlich konformative Einflüsse für dieses Verhalten verantwortlich zu machen, doch erscheint uns eine solche Diskussion bei dem derzeitigen Stand unserer theoretischen Kenntnisse bei der Photooximierung für verfrüht.

Das negative Ergebnis der Photooximierung des Cyclopropan entspricht im Prinzip dem Ergebnis der Photochlorierung dieses Cycloalkans. Nicht nur die Kohlenstoff-Kohlenstoff-, sondern auch die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen besitzen im Cyclopropan offenbar eine andere Hybridisierung als  $\text{sp}^3$ . Beim Cyclobutan dagegen nähert sich der Bindungszustand der C—C- bzw. der C—H-Bindungen dem Charakter einer normalen  $\text{sp}^3$ -Hybridisierung, worauf die erhaltenen Oximausbeuten hinweisen.

#### D. PHOTOOXIMIERUNG MIT VERSCHIEDENEN LICHTQUELLEN

Bei der Photooximierung (mit Katalysator,  $\text{Cl}_2 : \text{NO} = 1 : 2.5$ ) von Cyclohexan erhält man mit der Leuchtstoffröhre TLA 40/08 (Strahlungsbereich 300—400 m $\mu$ , Strahlungsmaximum 350 m $\mu$ ) eine Rohausbeute von 90% (Reinausbeute 88%) und mit der Leuchtstoffröhre TLA 40/17 (Strahlungsbereich 460—640 m $\mu$ , Strahlungs-

<sup>15)</sup> E. MÜLLER und M. BAUER, Liebigs Ann. Chem. 654, 92 [1962].

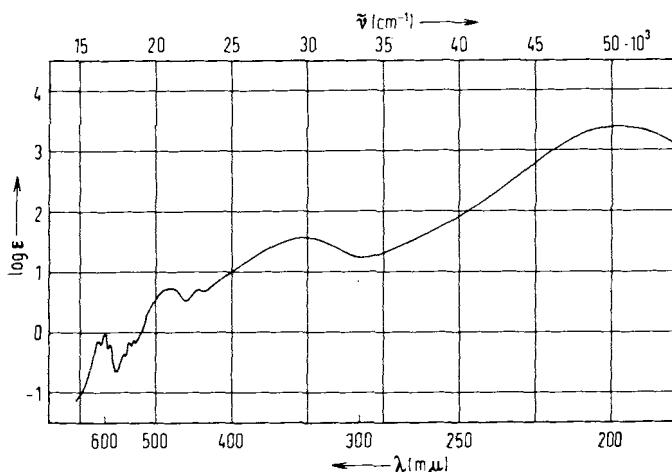
maximum  $520 \text{ m}\mu$ ) eine Rohausbeute von 89% (Reinausbeute 88%) Cyclohexanonoxim, bez. auf Chlor.

Mit einer Natriumdampflampe ( $\lambda = 589 \text{ m}\mu$ ; 140 Watt) werden unter gleichen Bedingungen 85% rohes Cyclohexanonoxim (bez. auf eingesetztes Chlor) in vorzüglicher Reinheit erhalten (Reinausbeute 84%). Dies ist in theoretischer Hinsicht sehr interessant. Untersuchungen über eine charakteristische Wellenlängenabhängigkeit der Photooximierung sowie der Quantenausbeute sind in Vorbereitung.

#### E. ZUR FRAGE DES REAKTIONSMECHANISMUS

Es ist zwischen zwei verschiedenen Reaktionsschritten zu unterscheiden, der primären Lichtreaktion und der sekundären Dunkelreaktion. Wir möchten für den Mechanismus der Lichtreaktion zwei Möglichkeiten diskutieren:

1. Durch Strahlung unterhalb von  $530 \text{ m}\mu$ , z. B. mit der Quecksilberhochdrucklampe TQ 81 bzw. der Leuchtstoffröhre TL 40/08 von Philips (Strahlungsbereich  $300-400 \text{ m}\mu$ ) könnte das Nitrosylchlorid, wie aus seiner Absorptionskurve hervorgeht (s. Abbild. 4), primär in ein Chloratom und ein Stickstoffmonoxid-Radikal gespalten werden.



Abbild. 4. Absorptions-Spektrum des Nitrosylchlorids nach C. F. GOODEVE und S. KATZ<sup>16)</sup>

Daran schließen sich die schon früher bei der Gasreaktion mit Chlor, Stickstoffmonoxid und Chlorwasserstoff erörterten Mechanismen unter Bildung des Cycloalkanonoxims an<sup>17)</sup>.

2. Durch Strahlung oberhalb von  $530 \text{ m}\mu$  (z. B. mit einer Natriumdampflampe) könnte, wie C. F. GOODEVE und S. KATZ<sup>16)</sup> und auch russische Autoren<sup>11, 18)</sup> vermuten, das Nitrosylchlorid in einen Prädissoziationszustand<sup>19)</sup> übergehen (vgl. Abbild. 4) und aus ihm heraus bereits reagieren.

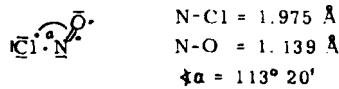
<sup>16)</sup> Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **172**, 432 [1939].

<sup>17)</sup> Der beschleunigende Einfluß des Chlorwasserstoffs auf die Umlagerung zu Oximen ist bisher nur bei dimeren Nitrosoverbindungen geprüft worden<sup>4)</sup>; E. MÜLLER und Mitarbb., Angew. Chem. **71**, 229 [1959].

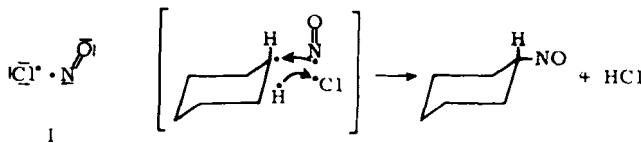
<sup>18)</sup> G. L. NATANSON, Acta physicochim. USSR **11**, 521 [1939]; **13**, 317 [1940], C. A. **34**, 3159<sup>a</sup> [1940], **35**, 2073<sup>a</sup> [1941].

<sup>19)</sup> E. V. GENKINA, A. I. FINKEL'SHTEJA und A. A. ARTEM'EV, Ber. Akad. Wiss. USSR **1956**, 528, C. A. **51**, 9310<sup>e</sup> [1957].

Nach den Untersuchungen von J. W. LINNETT<sup>20)</sup> und auch anderen Autoren<sup>21)</sup> besitzt die Stickstoff-Chlor-Bindung einen 1-Elektronencharakter mit einem einsamen Elektron am Chlor und die Stickstoff-Sauerstoff-Bindung einen 5-Elektronencharakter mit einem einsamen Elektron am Sauerstoff:



Durch Licht einer Wellenlänge von  $\approx 600 \text{ m}\mu$  wird das Nitrosylchlorid-Molekül möglicherweise in einen angeregten (prädissozierten?) Zustand I gehoben, das nunmehr in einer Art Vierzentrenreaktion z. B. mit Cyclohexan in schematisch angedeuteter Weise reagieren könnte, ohne daß zwischenzeitlich die freien Radikale  $\cdot NO$  und  $\cdot Cl$  selbst auftreten. In



diesem Zusammenhang sei auf die Arbeit von E. V. GENKINA und Mitarb.<sup>19)</sup> hingewiesen, die spektroskopisch einen Benzol-Nitrosylchlorid-Komplex nachweisen konnten, der eine völlige Deformierung der Absorptionsbanden des Nitrosylchlorids zwischen  $600-614 \text{ m}\mu$  aufweist.

An die Bildung des Nitrosoalkans schließt sich auch hier wieder die Umlagerungsreaktion zum Cycloalkanonoxim an ( $300-500 \text{ m}\mu$ ), das in Gegenwart von Chlorwasserstoff als schwerlösliches Oximhydrochlorid ausfällt.

Mit Versuchen zur Entscheidung dieser Fragen des Reaktionsmechanismus sind wir beschäftigt.

Bei der Photooximierung sind bisher folgende Nebenprodukte in sehr geringem Umfang aufgefunden worden: Chlorierte Cycloalkane, 1-Chlor-1-nitroso-cycloalkan, Nitrocycloalkane, Cycloalkynitrite und -nitrate.

#### SCHLUSSBEMERKUNGEN

Unsere bisherigen Bemühungen waren weitgehend darauf ausgerichtet, unsere Photoreaktion zu einem auch in größerem Maßstab brauchbaren Verfahren zu gestalten. Nach Erreichung dieses Ziels wenden wir uns nunmehr der Bearbeitung der theoretischen Grundlagen und des Reaktionsmechanismus unseres Verfahrens zu. Bezuglich eines technischen Einsatzes der Photooximierung sei auf den Kurzbericht der Zeitschrift für Angewandte Chemie 76, 472 (Beiblätter) [1964] hingewiesen (vgl. ferner Chem. Week vom 5. 12. 1964). Erstmals wird eine Reaktion mit Licht „als Reaktionspartner“ im technischen Maßstab durchgeführt.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG, Ludwigshafen/Rhein, der QUARZLAMPEN GESELLSCHAFT MBH, Hanau, und der KALICHEMIE, Hannover, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeiten.

<sup>20)</sup> J. W. LINNETT, Nature [London] 187, 859 [1960]; J. Amer. chem. Soc. 83, 2643 [1961]; J. W. LINNETT und R. M. ROSENBERG, Tetrahedron [London] 1964, 53.

<sup>21)</sup> A. KISS, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 42, 665 [1923]; I. A. B. KETELAAR und K. J. PALMER, J. Amer. chem. Soc. 59, 2629 [1937]; F. SEEL, Angew. Chem. 68, 2727 [1956].

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

## 1. Allgemeines

Die bereits früher beschriebene Oximierungsanlage<sup>22)</sup> (s. Abbild. 5) dient auch zur Durchführung der nachstehenden Versuche. Der Katalysator wird kurz vor dem Belichtungsgefäß in den Chlor/Stickstoffmonoxid-Gasgang eingeschaltet; er muß vor jedem Versuch mit Chlor und Stickstoffmonoxid, und zwar im gewünschten Gasverhältnis, gesättigt werden (etwa 1/4 Stde.). Für das einzuleitende Gasgemisch wird Chlor mit einer Grundgeschwindigkeit von 30.3 mMol/Stde. als Standard benutzt. Die beizugebende Chlorwasserstoffmenge beträgt etwa 1 Nl/Stde.

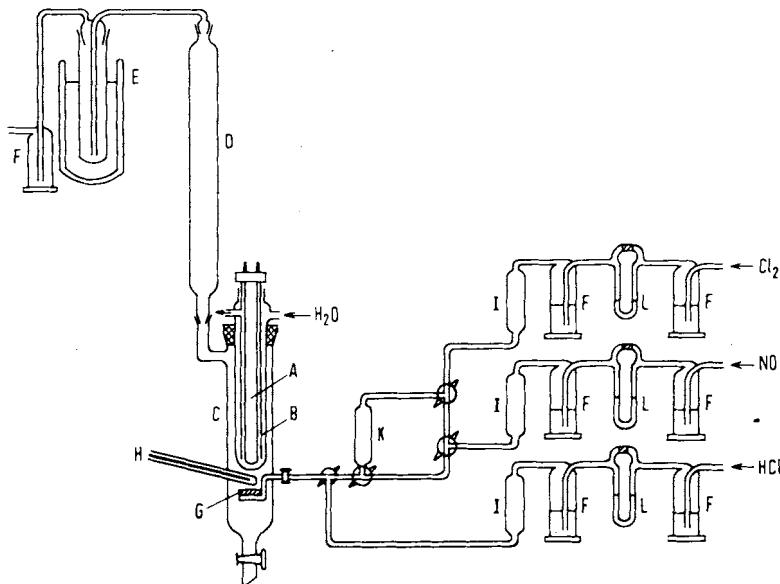


Abbildung 5. Schematische Gesamtansicht der Photooximierungsanlage  
(mit Quecksilberhochdrucklampe TQ 81)

A Brennzone	E Kühlalalle	I Trockenrohre
B Kühlmantel	F Waschflaschen	K Katalysator
C Photooximierungsgefäß	G Fritte	L Gasdrosseln
D Intensivkühler	H Thermometer	

Alle Cyclane haben wir u. a. in 30 Gew.-% Tetrachlormethan-Lösung sowie die C<sub>3</sub>-, C<sub>6</sub>- bis C<sub>9</sub>- und C<sub>11</sub>-Cycloalkane in Substanz photooximiert. Vor der Belichtung wird der Kohlenwasserstoff bzw. dessen Lösung mit Chlorwasserstoff gesättigt, ebenso wird nach der Photooximierung vor Ausschalten der Lampe eine weitere Stde. zur besseren Ausscheidung des Oximhydrochlorids Chlorwasserstoff eingeleitet. Bei der Photooximierung tritt praktisch sofort eine leichte Gelbfärbung auf, die Lösung wird zumeist nach wenigen Min. trüb. Die entstehenden Oxime fallen als Hydrochloride entweder fest aus (Cycloheptan) oder sie scheiden sich flüssig oben (Cyclodecan unterhalb von 40 Gew.-%) bzw. unten ab (Cyclo-

<sup>22)</sup> E. MÜLLER und H. METZGER, Chem. Ber. 87, 1282 [1954]; D. FRIES, Dissertat. Univ. Tübingen 1955; E. MÜLLER und Mitarbb., Angew. Chem. 71, 229 [1959].

butan, -pentan, -hexan<sup>23)</sup>, -octan, -nonan, -undecan sowie Cyclodecan oberhalb von 40 Gew.-%).

Die Aufarbeitung der Reaktionslösungen wird bei den einzelnen präparativen Beispielen näher beschrieben.

Zur Reinheitsbestimmung der Oxime wird 1 mMol in 10 ccm Methanol (p. a.) gelöst und mit 100–140 ccm 2,4-Dinitro-phenylhydrazin-Reagenz<sup>24)</sup> versetzt. Nach Verdünnung mit Wasser auf 400 ccm wird die Lösung 6 Stdn. bei Raumtemperatur (bei den Oximen der Cycloalkane C<sub>8</sub>, C<sub>10</sub> und C<sub>12</sub> bei 40–60°) gerührt, über Nacht stehengelassen und durch eine G3-Fritte abgesaugt. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser sulfationen-frei gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz (allgemein 2 Stdn.) bei 110° im Trockenschrank erhitzt. Nicht bestimmten lassen sich nach dieser Methode das Cyclobutanonoxim, das Cyclonanonoxim und das Cycloundecanonoxim, deren Reinheitsgrad nur indirekt durch analytische Ermittlung der Zusammensetzung bestimmt werden kann.

Die zur Photooximierung verwendeten Cycloalkane, die völlig frei von ungesättigten Verbindungen sein müssen, werden innerhalb eines engen Temperaturbereiches von  $\pm 0.5^\circ$  destilliert. Die nicht selbst hergestellten Verbindungen (Cyclohexan, -octan, -decan und -dodecan) werden nachfolgend einen Tag über Natrium zum Sieden erhitzt und danach nochmals destilliert. Die nachstehende Aufstellung gibt die näheren Daten der gaschromatographisch reinen Cyclane, die zur Photooximierung eingesetzt wurden, wieder. (Die Schmelzpunkte sind korrigiert, die Siedepunkte unkorrigiert.)

Cyclan	Sdp./Torr	Schmp.	$n_D^{20}$
Cyclopropan	–35.5°	–	–
Cyclobutan	11°	–	–
Cyclopentan	49.5°	–	1.406
Cyclohexan	80.5°	–	1.426
Cycloheptan	119–120°	–	1.445
Cyclooctan	147.6°	–	1.458
Cyclonanon	175°	–	1.467
Cyclodecan	77.5°/13	11.8	1.472
Cycloundecan	88°/11	–	1.473
Cyclododecan	–	59.3	–

Das Tetrachlormethan wird zunächst vordestilliert, dann mit Phosphorpentoxid getrocknet bzw. gekocht und anschließend die Fraktion von 76.5–76.8° als Lösungsmittel verwandt.

## 2. Versuche mit der Quecksilberhochdrucklampe TQ 81

### a) Mit Variation des Chlor/Stickstoffmonoxid-Gasverhältnisses

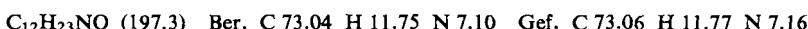
*Cyclododecanonoxim, Methode A:* 170 g Cyclododecan in 400 g Tetrachlormethan werden im Belichtungsgefäß (s. Abbild. 5)<sup>22)</sup> innerhalb von etwa einer Stde. mit *Chlorwasserstoff* gesättigt und auf 15° gekühlt. Danach läßt man die Lampe bis zur Erreichung ihrer vollen Lichtstärke einbrennen (~10 Min.). Gleichzeitig wird eine Kühlzelle (Methanol/Trockeneis) hinter das Belichtungsgefäß geschaltet. In der Zwischenzeit wird der Katalysator 15 Min. mit einem Gasgemisch aus 0.6675 Nl/Stde. (30.34 mMol) *Chlor* und 1.699 Nl/Stde. (75.85 mMol) *Stickstoffmonoxid* (Mol-Verhältnis 1:2.5) gesättigt. Nach dem Einbrennen der Lampe wird das katalysierte Gasgemisch gemeinsam mit etwa 1 Nl/Stde. *Chlorwasser-*

<sup>23)</sup> Vgl. I. c. 7).

<sup>24)</sup> 3.75 g 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in 75 ccm konz. Schwefelsäure werden mit 400 ccm reiner konz. Phosphorsäure versetzt und unter Kühlung mit Wasser auf 1° aufgefüllt. Für die teilweise Ausarbeitung dieser Methode danken wir Herrn G. SCHMID.

stoff in das Reaktionsgefäß geleitet, wobei die Temperatur nicht über 20° ansteigt. Die Lösung wird gelblich-braun und trüb. Nach einer Stde. wird die Chlor/Stickstoffmonoxid-Gaszufuhr abgebrochen und so lange weiter Chlorwasserstoff eingeleitet, bis die Lösung klar und farblos geworden ist (etwa 1 Stde.). Danach wird der Inhalt der Kühlflasche, der durch mitgerissenes Nitrosylchlorid rötlich-braun gefärbt ist, zusammen mit Chlorwasserstoff langsam der Lösung wieder zugegeben (notfalls wird die Operation noch einmal wiederholt). Nach der letzten Zugabe des Kühlfalleninhalts wird eine weitere halbe Stde. Chlorwasserstoff eingeleitet. Erst jetzt wird die Quecksilberhochdrucklampe ausgeschaltet und die Lösung abgelassen, Belichtungsgefäß und Lampe werden mit Tetrachlormethan gespült und die vereinigten Lösungen im Wasserstrahlvakuum von überschüss. Chlorwasserstoff befreit, wobei das *Cyclododecanonoximhydrochlorid* ausfällt. Es wird abgenutscht, mit sehr wenig Tetrachlormethan, danach mit Petroläther (30—50°) gewaschen und lufttrocken gesaugt.

Um restliches Oximhydrochlorid zu lösen, werden Belichtungsgefäß und Lampenkühler mit Methanol gespült. Durch Verdünnen mit Wasser wird das Oxim quantitativ ausgefällt. Nach Abkühlen wird es abgenutscht, mit Wasser gewaschen und lufttrocken gesaugt. Man erhält 12.1 g *Cyclododecanonoximhydrochlorid*, Rohschmp. 130°, aus Petroläther Schmp. 132° (Lit.: 132°), und 0.60 g *Cyclododecanonoxim*, Rohschmp. 131°, aus Petroläther 134° (Lit.: 134°), Rohausb. 86% + 4% = 90%. Reinheitsbestimmung (s. S. 1902): Oximhydrochlorid 96%, Oxim 90%, Reinausb. 86%, bez. auf Chlor.



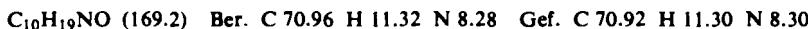
Die Ergebnisse der Photooximierung von *Cyclododecan* mit anderen Chlor/Stickstoffmonoxid-Gasverhältnissen zeigt die nachfolgende Zusammenstellung.

Gasverhältnis Cl <sub>2</sub> :NO	Cyclododecanon- oximhydrochlorid	% Ausb. (bez. auf Cl <sub>2</sub> )			Reinausb. Oxim
		Rohausb. Cyclododecanon- oxim	ins- gesamt		
1 : 2.0	77	5	82		78
1 : 2.2	81	4	85		82
1 : 2.6	83	6	89		85
1 : 3.0	78	4	82		78

*Cyclodecanonoxim*: 87 g *Cyclodecan*<sup>25)</sup> werden mit 87 g Tetrachlormethan verdünnt und in einem 160-ccm-Belichtungsgefäß nach Methode A photooximiert. Die Lösung wird zunächst gelb und gegen Ende der Photooximierung leicht bräunlich. Das *Oximhydrochlorid* scheidet sich nach 25 Min. als blaßgelbe Flüssigkeit ab. Die Photooximierung wird nach einer Stde. abgebrochen. Die Aufarbeitung erfolgt ebenfalls nach Methode A. Die nach dem Waschen mit Tetrachlormethan am Lampenkühler und im Reaktionsgefäß verbleibenden Ölreste werden nach Verdunsten des Lösungsmittels in Methanol gelöst. Durch Verdünnen mit Wasser wird das Oxim nicht quantitativ ausgefällt, die Lösung wird deshalb nach Neutralisation mit 2n NaOH ausgeäthert. Nach Trocknen und Abziehen des Äthers hinterbleibt das *Cyclodecanonoxim* als viskoses Öl, das mit der Zeit kristallisiert. Man erhält 11.6 g *Cyclodecanonoximhydrochlorid* (Reinheitsgrad: 98%), Rohschmp. 117°, aus Petroläther Schmp. 118° (Lit.: 118°) und 0.30 g *Cyclodecanonoxim* (Reinheitsgrad: 80%), Rohschmp.

<sup>25)</sup> Wir danken Herrn Prof. Dr. G. WILKE, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr, für die Überlassung des *Cyclodecans*.

76°, aus Petroläther Schmp. 80.5° (Lit.: 81°), Rohausb. 93% + 3% = 96%. Reinausb. 93%, bez. auf Chlor.

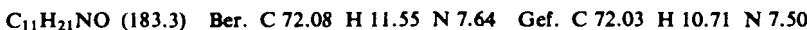


Der analoge Versuch mit 30 Gew.-% *Cyclodecan/CCl<sub>4</sub>* liefert aus der äther. Lösung 90% *Roh-cyclodecanonoximhydrochlorid* und aus Petroläther 3% *Cyclodecanonoxim*, bez. auf Chlor. Die Gesamtreinausb. beträgt 90%, bez. auf Chlor.

Die Ergebnisse bei anderen Chlor/Stickstoffmonoxid-Gasverhältnissen bei der Photooximierung in 50 Gew.-% *CCl<sub>4</sub>*-Lösung:

Gasverhältnis Cl <sub>2</sub> : NO	% Ausb. (bez. auf Cl <sub>2</sub> )				Reinausb. Oxim
	Cyclodecanon- oximhydrochlorid	Rohausb. Cyclodecanon- oxim	ins- gesamt		
1 : 2.0	87	2	89		86
1 : 2.2	87	4	91		88
1 : 2.4	92	3	95		92
1 : 2.6	93	2	95		91
1 : 3.0	84	4	88		84

*Cycloundecanonoxim, Methode B:* 40 g *Cycloundecan* werden in einem 50-cm<sup>3</sup>-Belichtungsgefäß nach Methode A photooximiert. Nach ca. 5 Min. färbt sich die Reaktionslösung gelb, nach 10 Min. scheiden sich die ersten gelben Ölträpfchen unten ab. Photooximiert wird eine halbe Stunde. Das bräunliche viskose *Oximhydrochlorid* wird in ein Becherglas abgelassen und unter Kühlung (-10°) langsam mit 50 ccm Wasser versetzt; hierbei hydrolysiert ein Teil zum Oxim. Die verbleibende Reaktionslösung wird einmal mit Wasser sowie zweimal mit wenig 2n NaOH ausgeschüttelt. Diese wäßr. Phasen werden unter Eiskühlung der Oximhydrochloridlösung zugegeben. Die Gesamtlösung wird nunmehr mit 2n NaOH auf pH 5 gebracht (die Temperatur sollte +5° nicht überschreiten) und mit Äther extrahiert. Nach Trocknen der äther. Lösung über Natriumsulfat wird der Äther abdestilliert. Das *Cycloundecanonoxim* hinterbleibt als braunes viskoses Öl, das bei längerem Stehenlassen bei Raumtemperatur kristallisiert. Schmp. 68-73°, aus Petroläther (zweimal) Schmp. 80° (Lit.: 81°). Ausb. 4.9 g (90%, bez. auf Chlor). Eine Reinheitsbestimmung über das Dinitrophenylhydrazon konnte nicht durchgeführt werden.



Der analoge Versuch mit 30 Gew.-% *Cycloundecan/CCl<sub>4</sub>* liefert 87% *Rohoxim*, bez. auf Chlor.

Ergebnisse bei anderen Chlor/Stickstoffmonoxid-Gasverhältnissen bei der Photooximierung in Reinsubstanz:

Gasverhältnis Cl <sub>2</sub> : NO	% Rohausb. an <i>Cycloundecanonoxim</i> (bez. auf Cl <sub>2</sub> )
1 : 2.0	81
1 : 2.4	88
1 : 2.6	88
1 : 3.0	82

*Cyclonanonanoxim*: 124 g *Cyclonanonan* werden in einem 140-ccm-Belichtungsgefäß nach Methode A photooximiert. Nach etwa 24 Min. scheiden sich die ersten gelblich gefärbten Öltröpfchen des *Oximhydrochlorids* ab. Die Photooximierung wird nach einer Stde. unterbrochen. Das ölige Oximhydrochlorid wird dann abgelassen und, wie bei Methode C beschrieben (s. nachstehend), werden Reaktionslösung und Oximhydrochlorid aufgearbeitet. Man erhält 16.8 g *Cyclonanonanoxim* (90% Rohausb., bez. auf Chlor), Schmp. 68–70°, nach zweimaligem Umkristallisieren aus Petroläther Schmp. 77.5° (Lit.: 78°). Eine Reinheitsbestimmung über das Dinitrophenylhydrazon konnte nicht durchgeführt werden.

$C_9H_{17}NO$  (155.2) Ber. C 69.63 H 11.04 N 9.02 Gef. C 70.07 H 11.16 N 8.54

Der analoge Versuch mit 30 Gew.-% *Cyclonanonan/CCl<sub>4</sub>* liefert 88% *Rohoxim*, bez. auf Chlor.

Die Ergebnisse bei anderen Chlor/Stickstoffmonoxid-Gasverhältnissen bei der Photooximierung in Reinsubstanz:

Gasverhältnis $Cl_2 : NO$	% Rohausb. an Cyclonanonanoxim (bez. auf $Cl_2$ )
1 : 2.0	81
1 : 2.4	89
1 : 2.6	89
1 : 3.0	82

*Cyclooctanoxim*, Methode C: 330 ccm *Cyclooctan* werden wie bei Methode A photooximierte. Nach 30 Min. scheidet sich das *Oximhydrochlorid* als gelb-braunes Öl unten ab. Nach einer Stde. wird die Photooximierung unterbrochen.

Das Hydrochlorid wird abgelassen. Reaktionslösung und Oximhydrochlorid werden, wie unter Methode B beschrieben, aufgearbeitet. Bei der Einstellung der wäsr. Oximhydrochloridlösung auf pH 5 fällt das *Cyclooctanoxim* kristallin aus, es wird abgenutscht, mit Wasser gewaschen und lufttrocken gesaugt. Die wäsr. Mutterlauge wird ausgeäthert, die äther. Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Weiteres Oxim fällt hierbei kristallin an. Man erhält aus der wäsr. Lösung 7.3 g Oxim, Rohschmp. 40°, aus der äther. Lösung 0.80 g, Rohschmp. 37°, aus Petroläther Schmp. 41.5° (Lit.: 42°), Rohausb. 94%. Reinheitsbestimmung (s. S. 1902): Oxim aus wäsr. Lösung 98%, aus äther. Lösung 94%, Reinausb. 92%, bez. auf Chlor.

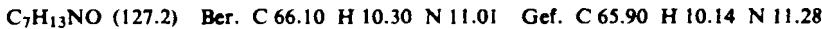
$C_8H_{15}NO$  (141.2) Ber. C 68.04 H 10.71 N 9.82 Gef. C 68.08 H 10.69 N 9.88

Der analoge Versuch mit 30 Gew.-% *Cyclooctan/CCl<sub>4</sub>* liefert 90% *Rohoxim*, entsprechend 87% *Reinoxim*, bez. auf Chlor.

Die Ergebnisse bei anderen Chlor/Stickstoffmonoxid-Gasverhältnissen bei der Photooximierung in Reinsubstanz:

Gasverhältnis $Cl_2 : NO$	% Ausb. an Cyclooctanoxim (bez. auf $Cl_2$ )	
	Rohausb.	Reinausb.
1 : 2.0	87	84
1 : 2.3	91	89
1 : 2.4	93	91
1 : 2.6	93	91
1 : 3.0	87	84

*Cycloheptanoxim*: 130 g *Cycloheptan* werden in einem 140-ccm-Belichtungsgefäß nach Methode A photooximiert. Nach 3 Min. fallen die ersten farblosen Flocken des *Cycloheptanoximhydrochlorids* aus, die nach kurzer Zeit an den Glaswandungen der Apparatur einen dichten Kristallbrei bilden. Nach 40 Min. wird die Photooximierung abgebrochen. Bei Aufarbeitung wie unter B erhält man 4.45 g *Cycloheptanoxim* (Rohausb. 87%, bez. auf Chlor) als schwer zu kristallisierendes viskoses Öl. Schmp. 138°, aus Petroläther Schmp. 140° (Lit.: 140°), bei einem Reinheitsgrad von 95%, Reinausb. also 83% (bez. auf Chlor).



Der analoge Versuch mit 30 Gew.-% *Cycloheptan/CCl<sub>4</sub>* liefert 93% *Rohoxim*, entsprechend 88% *Reinoxim*, bez. auf Chlor.

Die Ergebnisse bei anderen Chlor/Stickstoffmonoxid-Gasverhältnissen bei der Photooximierung in Reinsubstanz:

Gasverhältnis Cl <sub>2</sub> : NO	% Ausb. an Cycloheptanoxim (bez. auf Cl <sub>2</sub> ) Rohausb.	% Ausb. an Cycloheptanoxim (bez. auf Cl <sub>2</sub> ) Reinausb.
1 : 2.0	77	73
1 : 2.4	86	82
1 : 2.6	86	82
1 : 3.0	80	74

*Cyclohexanoxim*: Bei Umsetzung von 330 ccm *Cyclohexan* nach Methode A wird die Lösung nach kurzer Zeit gelb. Nach 25 Min. scheiden sich die ersten gelblichen *Cyclohexanoximhydrochlorid*-Tröpfchen unten ab. Nach einer Stde. wird die Photooximierung abgebrochen. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter Methode C. Man erhält *Cyclohexanoxim* aus der währ. Lösung 3.63 g, Rohschmp. 89°, aus der äther. Lösung 2.78 g, Rohschmp. 80°, Rohausb. 93%. Aus Petroläther Schmp. 90° (Lit.: 90°). Reinheitsgrad (s. S. 1902): Oxim aus währ. Lösung 99%, aus äther. Lösung 92%, Reinausb. 89%, bez. auf Chlor.

Der analoge Versuch mit 30 Gew.-% *Cyclohexan/CCl<sub>4</sub>* liefert 89% *Rohoxim*, entsprechend 85% *Reinoxim*, bez. auf Chlor.

Die Ergebnisse bei anderen Chlor/Stickstoffmonoxid-Gasverhältnissen bei der Photooximierung in Reinsubstanz:

Gasverhältnis Cl <sub>2</sub> : NO	% Ausb. an Cyclohexanoxim (bez. auf Cl <sub>2</sub> ) Rohausb.	% Ausb. an Cyclohexanoxim (bez. auf Cl <sub>2</sub> ) Reinausb.
1 : 2.0	84	80
1 : 2.3	90	86
1 : 2.4	91	87
1 : 2.6	92	87
1 : 3.0	86	80

*Cyclopentanoxim*: 52 g *Cyclopentan* in 120 g Tetrachlormethan werden nach Methode A in einem 150-ccm-Belichtungsgefäß photooximiert. Nach 3 Min. fällt das *Cyclopentanoximhydrochlorid* kristallin aus, später (15 Min.) scheidet es sich oben ölig ab. Nach einer Stde. wird die Photooximierung unterbrochen. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter Methode C. Rohausb. 5.02 g *Oxim* (83%), Rohschmp. 52°, aus Petroläther Schmp. 55.5° (Lit.: 56.5°). Die Bestimmung des Reinheitsgrades (s. S. 1902) ergab 92%, somit Reinausb. an Cyclopentanoxim 77%, bez. auf Chlor.



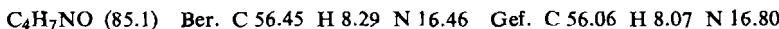
Ergebnisse bei verschiedenen Chlor/Stickstoffmonoxid-Gasverhältnissen:

Gasverhältnis $\text{Cl}_2 : \text{NO}$	% Ausb. an Cyclopentanonoxim (bez. auf $\text{Cl}_2$ )	Rohausb.	Reinausb.
--	--	----------	-----------

1 : 2.0	74	67
1 : 3.0	74	64

b) *Ohne Variation des Stickstoffmonoxid/Chlor-Gasverhältnisses*

*Cyclobutanonoxim*: 20 g *Cyclobutan* in 48 g Tetrachlormethan werden in einem 50-ccm-Belichtungsgefäß analog Methode A, jedoch bei  $-35^\circ$ , photooximiert. Nach 20 Min. scheidet sich öliges *Oximhydrochlorid* oben ab, die Photooximierung wird nach einer Stde. abgebrochen. Die Aufarbeitung analog Methode B ergibt 3.27 g *Cyclobutanonoxim* (65%, bez. auf Chlor), Rohschmp.  $79-82^\circ$ ; aus Petroläther Schmp.  $81-82^\circ$  (Lit.:  $84^\circ$ ). Reinheitsgrad 92%, damit Reinausb. 60% (bez. auf Chlor).



Der Photooximierungsversuch von *Cyclopropan* verlief negativ, es war kein Oxim zu erhalten bzw. nachzuweisen.

3. *Photooximierungen mit anderen Lichtquellen*<sup>26)</sup>

a) *Photooximierung von Cyclohexan mit Leuchtstoffröhren*

Die Belichtungsapparatur mit Leuchtstoffröhren wurde schon früher beschrieben<sup>27)</sup>. Nach Sättigung von 1.3 l *Cyclohexan* mit *Chlorwasserstoff* (etwa 1.5 Stdn.) wird wie bei Methode A photooximiert. Nach etwa einer Stde. scheiden sich die ersten *Oximhydrochlorid*-Öltröpfchen ab. Nach 2 Stdn. wird die Photooximierung abgebrochen, die Lösung eine weitere Stde. mit *Chlorwasserstoff* behandelt und danach das ausgetriebene *Nitrosylchlorid* aus der nachgeschalteten Kühlfalle in das Reaktionsgefäß zurückgegeben. Anschließend wird nochmals eine halbe Stde. *Chlorwasserstoff* eingeleitet, die Lampe ausgeschaltet, die Reaktionslösung abgelassen und die Apparatur mit Wasser ausgewaschen. Die Aufarbeitung erfolgt analog Methode C.

Man erhält an *Cyclohexanonoxim* mit einer Leuchtstoffröhre Typ Philips TL 40/08 (Strahlungsbereich 300–400 m $\mu$ ; Strahlungsmaximum 350 m $\mu$ ) aus der wäsr. Lösung 7.6 g, Rohschmp.  $89^\circ$ , aus der äther. Lösung 4.8 g, Rohschmp.  $87^\circ$ , Rohausb. 90%. Aus Petroläther Schmp.  $90^\circ$ . Reinheitsgrad (s. S. 1902): Oxim aus wäsr. Lösung 100%, aus äther. Lösung 94%. Reinausb. 88%, bez. auf Chlor.

Mit Leuchtstoffröhre Typ Philips TL 40/17 (Strahlungsbereich 460–640 m $\mu$ , Strahlungsmaximum 520 m $\mu$ ): 89% Rohausb. bzw. 88% Reinausb., bez. auf Chlor.

b) *Photooximierung mit einer Natriumdampflampe*

*Cyclohexanonoxim*: 11 l *Cyclohexan* werden, wie bei Methode A beschrieben, photooximiert<sup>28)</sup>. Die Photooximierung wird nach 5 Stdn. abgebrochen. Nach Aufarbeitung der

<sup>26)</sup> Crackbeläge treten bei der Natriumdampflampe und den Leuchtstoffröhren unter unseren Versuchsbedingungen nicht auf.

<sup>27)</sup> E. MÜLLER und E. W. SCHMIDT, Chem. Ber. **96**, 3050 [1963].

<sup>28)</sup> Die Reaktion wird in einem zylindrischen, unten abgerundeten Glasgefäß (Höhe 40 cm, Ø 22 cm, Inhalt 15 l) durchgeführt.

Reaktionslösung (s. Methode C) erhält man *Cyclohexanonoim* aus der wäßr. Lösung 20.6 g, Rohschmp. 90°, aus der äther. Lösung 7.1 g, Rohschmp. 89°, Rohausb. 85%. Aus Petroläther Schmp. 90°. Reinheitsgrad (s. S. 1902): Für das Oxim aus der wäßr. Lösung 98%, aus der äther. Lösung 100%, somit Reinausb. 84%, bez. auf Chlor.

#### 4. Vergleichende Photooximierung von *Cyclododecan*, -*octan* und -*hexan* mit *Nitrosylchlorid* und der Hochdruckquecksilberlampe *TQ 81*

##### a) Mit reinem *Nitrosylchlorid*<sup>29)</sup>

*Cyclododecanonoim*: 170 g *Cyclododecan*, gelöst in 400 g Tetrachlormethan, werden im Belichtungsgefäß mit *Chlorwasserstoff* gesättigt (etwa 1 Stde.). Nach dem Einschalten der Lampe werden innerhalb von 20 Min. 1.42 g *Nitrosylchlorid* unter Zusatz von 1 Nl/Stde. *Chlorwasserstoff* eingeleitet. Danach wird die Lösung, wie unter Methode A beschrieben, weiterbehandelt und aufgearbeitet. Man erhält 4.05 g *Cyclododecanonoimhydrochlorid*, Rohschmp. 130°, aus Petroläther Schmp. 132°, und 0.15 g *Cyclododecanonoim*, Rohschmp. 128°, aus Petroläther Schmp. 133.5°, Rohausb. 80% + 4% = 84%. Reinheitsgrad (s. S. 1902): Oximhydrochlorid 98%, Oxim 80%. Reinausb. 81%, bez. auf *Nitrosylchlorid*.

Analoge Versuche mit *Cyclohexan* und *Cyclooctan* (jeweils in Reinsubstanz) ergaben Reinausbeuten von 84% *Cyclohexanonoim* und 87% *Cyclooctanonoim*, bez. auf *Nitrosylchlorid*.

##### b) Stickstoffmonoxidzusatz zum reinen *Nitrosylchlorid*

*Cyclododecanonoim*: 170 g *Cyclododecan*, gelöst in 400 g Tetrachlormethan, werden nach Methode A mit 1.56 g *Nitrosylchlorid* (23.9 mMol), 6 mMol *Stickstoffmonoxid* und 1 Nl/Stde. *Chlorwasserstoff* photooximiert (NOCl : NO = 1 : 0.25). Das *Nitrosylchlorid*/*Stickstoffmonoxid*-Gemisch wird innerhalb von 21 Min. eingeleitet. Nach Aufarbeitung erhält man 4.9 g *Cyclododecanonoimhydrochlorid*, Rohschmp. 130°, aus Petroläther Schmp. 132°, und 0.01 g *Cyclododecanonoim*, Rohausb. 88%. Reinheitsgrad (s. S. 1902): Oximhydrochlorid 99% = 86% Reinausb., bez. auf *Nitrosylchlorid*.

Die analogen Versuche mit *Cyclohexan* und *Cyclooctan* (jeweils in Reinsubstanz) ergaben Reinausbeuten von 89% *Cyclohexanonoim* und 92% *Cyclooctanonoim*, bez. auf eingesetztes *Nitrosylchlorid*.

#### 5. Kompetitive Versuche unter Verwendung von <sup>14</sup>C-*Cyclohexan*

Das aus gleichen Gewichtsteilen der Komponenten bestehende Kohlenwasserstoffgemisch (die Aktivität des eingesetzten <sup>14</sup>C-*Cyclohexans* beträgt ca. 0.007 mC/l) wird in einem 140-ccm-Photooximierungsgefäß analog Methode A oximiert. Das Oximhydrochlorid-Gemisch wurde analog Methode C aufgearbeitet.

Die Aktivitätsmessungen erfolgten jeweils bei 0° an mehreren Parallelproben der Cyclo-alkan- und Cycloalkanonoim-Gemische nach der Flüssigkeitszintillations-Methode<sup>30)</sup> mit je 15 ccm einer Szintillator-Mischung von 4 g 2.5-Diphenyl-1,3-oxazol + 0.1 g 1,4-Bis-[2-phenyl-oxazolyl-(5)]-benzol je 1 absol. Toluol (Tab. 3 und 4).

<sup>29)</sup> Dreimal destilliert; gewonnen aus Cl<sub>2</sub> + NO = 1 : 2 mit Hilfe unseres neuen Katalysators.

<sup>30)</sup> Meßgerät: Tri-Carb Liquid Scintillation Counting System Model 314 EX, Packard Instrument Co., Inc., LaGrange Illinois USA. Automatic Control Model 500 C.

Tab. 3. Relative Reaktivität Cyclooctan/Cyclohexan  
(spez. Aktivität des Cyclohexans 1010 Impulse/mg/5 Min.)

mg Oxim- Gemisch Einwaage	Impulse/5 Min.	entsprechen mg Cyclo-			Relat. Reak- tivität
		-hexanon- oxim	-hexan	-octan	
56.6	20250	27.0	20.0	23.5	1.17
62.2	22600	30.2	22.4	25.4	1.13
64.0	22745	30.4	22.5	26.7	1.18
82.3	30000	40.0	29.7	33.6	1.13
111.3	42215	56.4	41.8	43.6	1.07
					Mittel 1.13 $\pm$ 0.07

Tab. 4. Relative Reaktivität Cyclododecan/Cyclohexan  
(spez. Aktivität des Cyclohexans 950 Impulse/mg/5 Min.)

mg Oxim- Gemisch Einwaage	Impulse/5 Min.	entsprechen mg Cyclo-			Relat. Reak- tivität
		-hexanon- oxim	-hexan	-dodecan	
77.2	28680	40.8	30.2	28.9	0.96
84.2	30135	42.8	31.7	32.9	1.03
138.3	51820	73.8	54.6	51.2	0.94
103.3	37030	52.6	38.9	52.6	1.03
125.4	46000	65.5	48.4	47.6	0.98
					Mittel 0.99 $\pm$ 0.04

Bei diesen kompetitiven Versuchen wurde jeweils nur 20–30 Min. photooximiert, da es hier nicht auf die Maximalausbeuten, sondern nur auf die Bestimmung der relativen Reaktivitäten der einzelnen Cyclane ankommt. [388/64]