

EUGEN MÜLLER und GERHARD FIEDLER

Über Nitrosoverbindungen, XV¹⁾

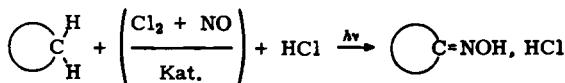
Direkte Photooximierung von einigen Bicyclanen und von
Adamantan

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 3. April 1965)

Die direkte Photooximierung von Cycloalkanen mit einem geeigneten Chlor/Stickstoffmonoxid-Gasmisch in Gegenwart von Chlorwasserstoff kann auf verschiedene gesättigte bicyclische Kohlenwasserstoffe sowie auf Adamantan übertragen werden. Man erhält die entsprechenden Oxime bzw. Oxigemische in z. T. sehr guten Ausbeuten. Die präparativen Vorteile dieses Verfahrens — speziell beim Adamantan — werden aufgezeigt.

Nach unserem „Tübinger Verfahren“^{1,2)} lassen sich Kohlenwasserstoffe mit einem geeigneten Chlor/Stickstoffmonoxid-Gasmisch, das kurz vor Eintritt in das Belichtungsgefäß katalytisch in Nitrosylchlorid umgewandelt wird, in Gegenwart von Chlorwasserstoff in einer Eintopfreaktion in guter Ausbeute photooximieren:



Die Anwendbarkeit dieser präparativ interessanten Lichtreaktion ist nicht nur auf einfache Cycloalkane beschränkt. Wie schon früher gezeigt, können z. B. *cis*- und *trans*-Dekalin in z. T. recht guter Ausbeute photooximiert werden³⁾.

Im folgenden wird über Versuche berichtet, dieses Verfahren auf einige andere gesättigte bi- und tricyclische Kohlenwasserstoffe zu übertragen. Untersucht werden im einzelnen die gespannten, sterisch wenig behinderten Bicyclen Norbornan und Norcaran, zum Vergleich die sterisch stark behinderten und gespannten Terpenkohlenwasserstoffe Bornan, Pinan und Caran sowie die spannungsarmen bzw. spannungslosen Systeme Bicyclo[2.2.2]octan, Bicyclo[3.3.0]octan und Adamantan.

A. METHODISCHES

Ziel der Belichtungsversuche ist jeweils die Erreichung der optimalen Ausbeute an Oxim. Es zeigt sich, daß die bei den Cycloalkanen als besonders günstig gefundenen Reaktionsbedingungen¹⁾ auch für die hier untersuchten Kohlenwasserstoffe gültig sind. Ein Chlor/Stickstoffmonoxid-Gasmisch im Verhältnis 1 : 2.5 liefert in Gegen-

¹⁾ XIV. Mitteil.: *E. Müller, H. G. Padeken, M. Salomon und G. Fiedler*, Chem. Ber. **98**, 1893 (1965).

²⁾ Zusammenfassender Bericht: *E. Müller*, Melland Textilber. **44**, 484 (1963).

³⁾ *E. Müller und U. Heuschkel*, Chem. Ber. **92**, 71 (1959).

wart von Chlorwasserstoff die besten Ausbeuten und die reinsten Oxime. Eine merkliche Abhängigkeit der Ausbeuten von der Reaktionstemperatur (zwischen 0 und 30°) und der Gefäßgröße kann nicht beobachtet werden. Die Kohlenwasserstoffe werden in reiner Form bzw. als Lösungen in reinem Tetrachlormethan eingesetzt. Größere Verdünnung sowie die Verwendung von Benzol⁴⁾ als Lösungsmittel erniedrigen die Ausbeute an Oxim.

Die bei der Belichtung als Hydrochloride anfallenden Oxime bzw. Oxigmischungen werden als solche isoliert (teils in kristalliner Form, teils als viskoses Öl) und durch Umkristallisation bzw. Vakuumdestillation gereinigt. Die ermittelten Rohausbeuten sind jeweils auf die eingesetzte Chlormenge bezogen. Sie stellen Mittelwerte mehrerer Versuche dar.

Die Zusammensetzung isomerer Oxigmischungen kann, sofern eine Verseifung zu den zugehörigen Ketonen möglich ist, gaschromatographisch bestimmt werden.

B. ERGEBNIS DER PHOTOOXIMIERUNGSVERSUCHE

Im einzelnen sind folgende Ergebnisse erhalten worden:

1. *Bicyclo[2.2.1]heptan (Norbornan)* (1): Als einziges in sehr guter Ausbeute anfallendes Reaktionsprodukt findet man Norcampheroxim (9), das nach einmaliger Vakuumdestillation analysenrein erhalten wird. Das stellungsisomere Norbornanon-(7)-oxim tritt mit Sicherheit nicht auf. Dieser Befund überrascht nicht, da auch bei der Photochlorierung des Norbornans⁵⁾ das 7-Chlor-norbornan nur spurenweise gefunden wird. Die extrem gespannte Endomethylenbrücke im Norbornan nimmt in reaktiver Hinsicht eine Sonderstellung ein, wie besonders bei ionischen Reaktionen beobachtet wird⁶⁾.

2. *Bicyclo[4.1.0]heptan (Norcaran)* (2): Man erhält als Hauptprodukt der Photooximierung ein Gemisch der zwei stellungsisomeren Oxime als viskoses Öl. Die Isomerenverteilung wird über die Ketone gaschromatographisch zu ungefähr 1:1 ermittelt. Eine merkliche Bevorzugung einer der zwei Stellungen im Norcaran ist demnach nicht zu beobachten. Der Cyclopropanring wird nicht gespalten.

3. *Bornan* (3), *Pinan* (4) und *Caran* (5): Bei den methylsubstituierten gespannten Bicyclen tritt im Vergleich zu den unsubstituierten gespannten Bicyclanen ein starker Abfall der Oximausbeuten ein. Die Gründe hierfür dürften z. T. in der sterischen Behinderung⁷⁾ der Systeme zu suchen sein, wobei allerdings auch zusätzliche induktive Effekte der Methylgruppen nicht ganz auszuschließen sind⁸⁾. Eine Beeinflussung der Isomerenverteilung ist jedoch nicht zu beobachten.

Beim *Caran* kommt hinzu, daß Chlorwasserstoff bzw. Licht den Cyclopropanring aufspalten⁹⁾, woran sich zahlreiche Nebenreaktionen anschließen. Das erhaltene

4) Vgl. hierzu: G. A. Russell, J. Amer. chem. Soc. **79**, 2977 (1957); ebenda **80**, 4997 (1958).

5) E. C. Kooyman und G. C. Vegter, Tetrahedron [London] **4**, 382 (1958).

6) S. Winstein, J. Amer. chem. Soc. **77**, 4183 (1955); vgl. hierzu: P. v. R. Schleyer und R. D. Nicholas, J. Amer. chem. Soc. **83**, 182 (1961).

7) Ähnliches beobachtet man auch bei der Photooximierung methylierter Cyclohexane: E. Müller und M. Salamon, erscheint demnächst in ds. Ztschr.

8) Vgl. hierzu: H. Kwart und L. J. Miller, J. Amer. chem. Soc. **83**, 4552 (1961); R. C. Fort jr. und P. v. R. Schleyer, J. Amer. chem. Soc. **86**, 4194 (1964).

9) Vgl. R. T. LaLonde und LeRoy S. Forney, J. Amer. chem. Soc. **85**, 3767 (1963).

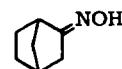
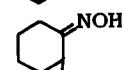
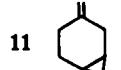
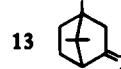
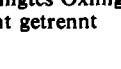
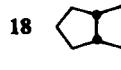
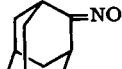
Oximgemisch ist sehr stark verunreinigt und läßt sich nicht befriedigend reinigen und trennen.

4. *Bicyclo[2.2.2]octan* (6): Der spannungsarme Bicyclus liefert in glatter Reaktion ein sehr reines kristallines Bicyclo[2.2.2]octanonoxim (16). Die im Vergleich zum gespannten Norbornan etwas niedriger gefundene Oximausbeute weist darauf hin, daß bei sterisch nicht behinderten Bicyclen eine Spannung im Molekül günstig für die Photooximierungsreaktion ist, ein Effekt, wie er auch in gewissem Umfang bei den mittleren Ringen beobachtet wird¹⁾.

5. *Bicyclo[3.3.0]octan* (7): Der in der (untersuchten) *cis*-Form nahezu spannungslose Kohlenwasserstoff ergibt in recht guter Ausbeute ein Gemisch von Pentalon-(2)- und -(3)-oxim (17 und 18) im Verhältnis 2 : 1. Auch hier tritt keine merkliche Bevorzugung einer Methylengruppe im Molekül auf.

6. *Adamantan* (8): Überraschend ist die glatte und in guter Ausbeute (63 %) verlaufende Photooximierung des Adamantans. Man erhält unmittelbar aus dem leicht zugänglichen Kohlenwasserstoff¹⁰⁾ Adamantanoxim (19) in vorzüglicher Reinheit. Im Gegensatz zu den anderen Substitutionsreaktionen in 2-Stellung des Adamantans,

Tab. 1. Optimale Rohausbeuten an Oxim bzw. Oximgemischen und Isomerenverteilung

	Kohlenwasserstoff	% Oximausb. bez. auf Cl ₂		Stellungsisomerie- verhältnisse
1		Bicyclo[2.2.1]heptan (Norbornan)	80	9
2		Bicyclo[4.1.0]heptan (Norcaran)	51	10
3		Bornan	40	12
4		Pinan	37	14
5		Caran	24	stark verunreinigtes Oximgemisch, nicht getrennt
6		Bicyclo[2.2.2]octan	70	16
7		Bicyclo[3.3.0]octan	60	17
8		Adamantan	63	19
				          

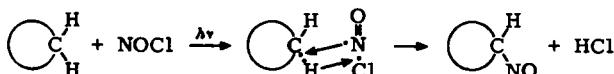
10) P. v. R. Schleyer und M. M. Donaldson, J. Amer. chem. Soc. 82, 4645 (1960); Org. Syntheses 42, 8 (1962).

die gewöhnlich nur mit schlechter Ausbeute verlaufen und stets schwer zu trennende Isomerengemische liefern¹¹⁾, bietet sich hier eine präparativ bequeme Methode, reine 2-Adamantylverbindungen darzustellen.

In Tab. 1 sind die Ergebnisse der Photooximierungsversuche zusammengestellt.

C. ZUM REAKTIONSMECHANISMUS

Der Mechanismus der Photooximierungsreaktion ist noch nicht sicher bekannt. Das durch Licht angeregte Nitrosylchlorid reagiert möglicherweise in einer Art Vierzentrenmechanismus¹⁾ mit dem Kohlenwasserstoff unter Bildung der entsprechen-



den Nitrosoverbindung, die sich leicht in das Oxim umlagert, das in Gegenwart von Chlorwasserstoff als schwerlösliches Hydrochlorid ausfällt.

Die vorliegenden Untersuchungsergebnisse bei den Bicyclen sprechen prinzipiell nicht gegen einen solchen Mechanismus. So könnte man die bei den sterisch behinderten Bicyclanen gefundene starke Abnahme der Oximausbeuten mit einer Mehrzentrenreaktion deuten, für die ein sterisch unbehinderter Zugang zur Methylengruppe gefordert werden muß.

Beim Vergleich der Oximausbeuten von gespannten und ungespannten Systemen fällt weiterhin auf, daß Reaktivitätsunterschiede der Methylengruppen, wie sie durch die unterschiedlichen Spannungsverhältnisse im Molekül bedingt sind, möglicherweise für den Angriff des photoaktivierten Nitrosylchlorids von Bedeutung sind¹²⁾. Genauere Aussagen hierüber lassen sich jedoch allein aus Ausbeutevergleichen nicht geben. Hierzu sind kompetitive Versuche von Bicyclen und radioaktiv markierten Cycloalkanen erforderlich, die noch ausstehen.

Ungeklärt bleibt auch noch die Frage, ob bei der Reaktion ein Primärangriff am tertiären Brückenkopf-C-Atom stattfindet, an den sich Umlagerungen in Art einer Radikalotropie anschließen. Andeutungen hierfür liegen bis jetzt nicht vor. Versuche mit am Brückenkopf deuterierten Verbindungen sollen hierüber Auskunft geben.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der Direktion der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen/Rhein, sowie der *Quarzlampengesellschaft mbH*, Hanau, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeiten.

¹¹⁾ G. W. Smith und H. D. Williams, J. org. Chemistry 26, 2207 (1961); vgl. R. C. Fort jr. und P. v. R. Schleyer, Chem. Reviews 64, 277 (1964).

¹²⁾ In 1 (gespannt) stehen 4 CH₂-Gruppen, in 6 (ungespannt) 6 CH₂-Gruppen der Photooximierungsreaktion zur Verfügung. Trotzdem liegt die Ausbeute an Oxim bei 1 höher als bei 6. Analoges gilt für 1 und 7.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

A. Eingesetzte Kohlenwasserstoffe

Die zur Photooximierung eingesetzten Kohlenwasserstoffe (Tab. 2) müssen völlig trocken und frei von ungesättigten Verbindungen sein. Ihre Reinheit wird gaschromatographisch (6-m-Kolonne, 5 mm Ø, Celite 545 mit 5% Siliconfett + Flexol 8N8, Trägergas He, 60 ccm/Min., Temp. 110 — 190° je nach Sdp.) geprüft. (Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert.)

Tab. 2. Eingesetzte Kohlenwasserstoffe

		Sdp./Torr	Schmp.	n_{D}^{20}	Reinheit (%) gaschromat.
1	Bicyclo[2.2.1]heptan ¹³⁾	104 — 105°/740	86 — 87°	—	99
2	Bicyclo[4.1.0]heptan ¹⁴⁾	114 — 115.5°/740	—	1.4550	99
3	Bornan ¹⁵⁾	157 — 160°/740	153 — 155°	—	97
4	Pinan ¹⁶⁾	167 — 168°/740	—	1.4610	95 (<i>cis</i>)
5	Caran ¹⁶⁾	165 — 166°/740	—	1.4560	98
6	Bicyclo[2.2.2]octan ¹⁷⁾	116°/4	169 — 170°	—	98
7	Bicyclo[3.3.0]octan ¹⁸⁾	134 — 135.5°/740	—	1.4625	97 (<i>cis</i>)
8	Adamantan ¹⁰⁾	—	267 — 269°	—	99

B. Apparatives und allgemeine Reaktionsbedingungen

Die Versuche werden mit der in der XIV. Mitteil.¹⁾ beschriebenen Oximierungsanlage durchgeführt. Bei den z. T. sehr flüchtigen Kohlenwasserstoffen muß der dem Belichtungsgefäß nachgeschaltete Rückflußkühler mit Kühlsole von —40° gespeist werden. Als Lichtquelle dient eine Quecksilberhochdruck-Tauchlampe Q 81 der Quarzlampengesellschaft mbH, Hanau, mit einem Kühler aus Pyrex-Glas.

Als Gasgemisch kommt zur Anwendung: 0.7 Nl/Stde. (31.6 mMol) *Chlor* und 1.75 Nl/Stde. (79 mMol) *Stickstoffmonoxid* (Gasverhältnis 1 : 2.5), unter Beimischung von ca. 1 Nl/Stde. (45 mMol) *Chlorwasserstoff*. Die Belichtungsdauer beträgt $\frac{1}{2}$ bis 5 Stdn., die Reaktionstemperatur 13 — 15°. Die festen Kohlenwasserstoffe werden als 2.5- bis 10-proz. Lösungen¹⁹⁾ in reinem Tetrachlormethan, die flüssigen auch in reiner Form eingesetzt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Die Reaktionslösung wird zunächst unter Kühlung (13 bis 15°) mit *Chlorwasserstoff* gesättigt ($\frac{1}{2}$ — 1 Stde.). Dann schaltet man die UV-Lampe ein und beginnt nach der Einbrennzeit mit dem Einleiten des katalysierten *Chlor/Stickstoff-monoxid*-Gasgemisches unter Beimischung von *Chlorwasserstoff*. Nach kurzer Zeit trübt sich die Lösung, und die *Oximhydrochloride* scheiden sich als viskose Öle bzw. kristallin ab.

¹³⁾ Org. Syntheses 37, 65 (1957).

¹⁴⁾ E. LeGoff, J. Amer. chem. Soc. 86, 2048 (1964).

¹⁵⁾ F. W. Semmler, Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 3429 (1900), und A. Hesse, ebenda 39, 1127 (1906).

¹⁶⁾ Hercules Powder Co., Wilmington, Delaware.

¹⁷⁾ H. M. Walborsky und D. F. Loncrini, J. Amer. chem. Soc. 76, 5396 (1954); J. Hine, J. A. Brown, L. H. Zalkow, W. E. Gardner und M. Hine, ebenda 77, 594 (1955).

¹⁸⁾ Herrn Prof. Dr. G. Wilke, Mülheim/Ruhr, danken wir für die freundliche Überlassung von Bicyclo[3.3.0]octan.

¹⁹⁾ Bei höheren Konzentrationen fällt nach Sättigen der Lösung mit *Chlorwasserstoff* zu meist ein Teil der Substanzen wieder aus.

Nach Beendigung der Chlor/Stickstoffmonoxid-Zufuhr leitet man eine weitere Stde. Chlorwasserstoff ein, wobei die Lösung i. a. fast farblos und klar wird. Danach wird der durch mitgerissenes Nitrosylchlorid bräunlich gefärbte Inhalt der nachgeschalteten Kühlfalle zusammen mit Chlorwasserstoff der Lösung langsam wieder zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe setzt man die Chlorwasserstoff-Einleitung für weitere 30 Min. fort und schaltet erst dann die Lampe aus. Lösung samt Öl bzw. Kristallbrei werden abgelassen und im Schütteltrichter je zweimal mit Wasser und 2n NaOH extrahiert. Die meist gelb bis bräunlich gefärbten wässr. Phasen werden unter guter Kühlung mit 2n NaOH auf pH 5 gebracht, wobei sich die freien *Oxime* kristallin bzw. ölig abscheiden. Im ersten Fall wird das Oxim direkt abgesaugt und an der Luft getrocknet. Aus der Mutterlauge kann durch Ätherextraktion eine weitere geringe Menge Oxim gewonnen werden. Im zweiten Fall wird die gesamte Mischung nach Sättigen mit Kochsalz erschöpfend ausgeäthert. Der Äther wird über Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert, wobei ein gelb bis braunes, zähes Öl zurückbleibt.

C. Darstellung der Oxime bzw. Oximgemische

Bicyclo[2.2.1]heptanon-(2)-oxim (Norcampheroxim) (9): 20 g **1** in 180 g Tetrachlormethan werden in einem 140-ccm-Belichtungsgefäß 1 Stde. photooximierte. Hierbei scheidet sich das Oximhydrochlorid als gelbliches Öl auf der Flüssigkeitsoberfläche ab. Die Aufarbeitung ergibt 6.32 g rohes **9** als bräunliches, viskoses Öl. Rohausb. 80% (bez. auf Chlor). Durch Vakuumdestillation (Sdp._{0.2} 69–70°) erhält man hieraus ein farbloses Öl, das bald erstarrt. Schmp. 46–48° (Lit. 20): 39–45°.

C₇H₁₁NO (125.2) Ber. C 67.17 H 8.86 N 11.19 Gef. C 67.16 H 8.77 N 11.39

Die Ergebnisse der Photooximierung von **1** unter anderen Bedingungen zeigt folgende Tabelle:

Konzentration d. Lösung (%)	Versuchsdauer (Stdn.)	Rohoximausb. (g)	Rohoximausb. (%)
10	5	31.00	79
5	1	5.06	64
2.5	1	4.30	55

Bicyclo[4.1.0]heptanon-(2)- und -(3)-oxim (Isomerengemisch) (10 + 11): 20 g **2** in 180 g Tetrachlormethan werden in einer 140-ccm-Belichtungsapparatur 1 Stde. photooximierte. Das Gemisch der Oximhydrochloride scheidet sich als braunes Öl auf der Flüssigkeitsoberfläche ab. Nach Aufarbeiten erhält man 4.02 g eines zähen, bräunlichen Öls, das aus einem Gemisch von **10** und **11** besteht. Rohausb. 51% (bez. auf Chlor). Vakuumdestillation liefert ein farbloses Öl, Sdp._{0.2} 70–85°.

C₇H₁₁NO (125.2) Ber. C 67.17 H 8.86 N 11.19 Gef. C 66.83 H 8.66 N 10.87

Verseifung des Oximgemisches²¹⁾: 1.0 g *Oximgemisch* wird mit 30 ccm Lävulinsäure und 3 ccm 1n HCl 6 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Nach Neutralisieren mit NaHCO₃ wird das Ketongemisch mit Wasserdampf übergetrieben. Dem Destillat entzieht man durch Ausäthern ein gelbliches Öl. Gaschromatographisch²²⁾ findet man zwei Hauptpeaks mit dem ungefähren Flächenverhältnis 1:1, die durch Vergleich mit authent. Material²³⁾ *Norcaranon-(2)-* und *-(3)-* zugeordnet werden können.

20) H. K. Hall jr., J. Amer. chem. Soc. **82**, 1209 (1960).

21) C. H. De Puy und B. W. Ponder, J. Amer. chem. Soc. **81**, 4629 (1959).

22) 8-m-Kolonne, 5 mm Ø, Chromosorb R 45/60 mit 20% Tris-cyanoäthoxy-propan, Trägergas He, 60 ccm/Min., 170°.

23) Dargestellt nach W. G. Dauben und G. H. Berezin, J. Amer. chem. Soc. **85**, 468 (1963).

Campher- und Epicampheroxim (Gemisch) (12 + 13): 20 g 3 werden in 180 g Tetrachlormethan in einem 140-ccm-Belichtungsgefäß 1/2 Stde. photooximiert. Die Lösung bleibt bis zum Ende der Reaktion fast klar; erst gegen Ende des HCl-Einleitens hat sich eine dünne Ölschicht gebildet. Die Aufarbeitung liefert 2.06 g eines gelblichen, viskosen Öls, bestehend aus einem Gemisch von 12 und 13. Rohausb. 40% (bez. auf Chlor). Vakuumdestillation ergibt ein farbloses Öl, Sdp._{0.1} 83–130°, das nach längerem Stehenlassen im Kühlschrank teilweise erstarrt.



Der analoge Versuch mit einer 2.5-proz. Lösung von 3 in Tetrachlormethan ergibt eine Oxim-Ausbeute von nur 22% (bez. auf Chlor). Bei Dauerversuchen sinkt die Ausb. ab, da sich nach ca. einer Stde. störende Crackbeläge auf dem Lampenkühler ausbilden.

Verseifung des Oximgemisches: Analog zu 2 erhält man ein Ketongemisch, das gaschromatographisch²²⁾ aus Campher und Epicampher im Verhältnis 1:1 besteht. Eine Isolierung des Epicamphers ist durch präparative Gaschromatographie bzw. durch fraktionierte Fällung der Semicarbazone²⁴⁾ möglich.

Verbanon- und Pinocamphonoxim (Gemisch) (14 + 15): 120 g 4 werden in einem 140-ccm-Belichtungsgefäß 1 Stde. photooximiert. Hierbei scheiden sich die Oximhydrochloride als braunes Öl am Boden des Gefäßes ab. Die Aufarbeitung liefert 3.91 g eines bräunlichen, viskosen Öls, das aus einem Gemisch von 14 und 15 besteht. Rohausb. 37% (bez. auf Chlor). Vakuumdestillation ergibt ein farbloses Öl, Sdp._{0.7} 98–105°, das in der Kälte erstarrt.



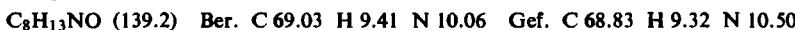
Der analoge Versuch mit einer 10-proz. Lösung von 4 in Tetrachlormethan ergibt eine Oxim-Ausb. von 34% (bez. auf Chlor).

Verseifung des Oximgemisches: Analog zu 2 erhält man ein Ketongemisch, das gaschromatographisch²²⁾ aus Verbanon und Pinocamphon im Verhältnis 1:1 besteht²⁵⁾. Ein Vierringketon wird nicht gefunden²⁶⁾.

Caranonoxyim (Gemisch): 120 g 5 werden in einem 140-ccm-Belichtungsgefäß zunächst mit Chlorwasserstoff gesättigt, was hier 2 bis 3 Std. dauert (HCl-Addition?). Dann wird 1 Stde. photooximiert, wobei sich die Lösung tief dunkelgrün färbt. Es scheidet sich nur eine geringe Menge eines dunkelbraunen Öls ab. Die Aufarbeitung liefert 2.50 g eines braunen Öls, das ein chlorhaltiges Oximgemisch darstellt. Rohausb. 24% (bez. auf Chlor). Eine befriedigende Reinigung sowie die Bestimmung des Isomerenverhältnisses gelang nicht.

Der analoge Versuch mit einer 10-proz. Lösung von 5 in Tetrachlormethan ergibt eine Ausb. an Oximgemisch von 21% (bez. auf Chlor).

Bicyclo[2.2.2]octanonoxim (16): 20 g 6 werden in 180 g Tetrachlormethan in einem 140-ccm-Belichtungsgefäß 1/2 Stde. photooximiert. Wenige Min. nach Beginn fällt das Oximhydrochlorid in glänzenden Kristallblättchen aus. Am Ende der Reaktion ist das Gefäß mit einem dicken Kristallbrei gefüllt. Die Aufarbeitung liefert bei der Neutralisation des wässr. Auszugs 2.12 g farbloses kristallines 16 mit Schmp. 105–109°; aus der Mutterlauge isoliert man weitere 0.94 g mit Schmp. 96–104°. Rohausb. 70% (bez. auf Chlor). Zweimaliges Umkristallisieren aus Ligroin ergibt farblose Blättchen mit Schmp. 116–117° (Lit.²⁷⁾: 117–118°).



²⁴⁾ W. Hückel und O. Fechtig, Liebigs Ann. Chem. **652**, 89 (1962).

²⁵⁾ Darstellung der Vergleichsketone: M. Badoche, Bull. Soc. chim. France **21**, 1065 (1954), und H. Schmidt, Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 544 (1944).

²⁶⁾ Vgl. hierzu: E. Waidelich, Dissertat. Univ. Tübingen 1962.

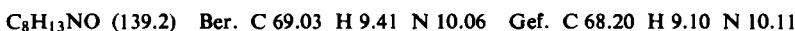
²⁷⁾ G. Komappa, Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 1267 (1935).

Die Ergebnisse der Photooximierung von **6** unter anderen Bedingungen zeigt folgende Tabelle:

Konzentration d. Lösung (%)	Versuchsdauer (Stdn.)	Rohoximausb. (g)	Rohoximausb. (%)
10	2.5	6.80	31
5	0.5	2.80	64
2.5	0.5	2.69	61

Der starke Ausbeuteabfall bei längerer Versuchsdauer (2.5 Stdn.) ist durch die völlige Verstopfung des Belichtungsgefäßes bedingt. Durch kontinuierliche Filtration des ausfallenden Oximhydrochlorids kann diese Störung behoben werden.

Bicyclo[3.3.0]octanon-(2)- und -(3)-oxim (Gemisch) (**17 + 18**): 125 g **7** werden in einem 140-ccm-Belichtungsgefäß 1 Stde. photooximiert. Die Oximhydrochloride scheiden sich am Boden des Gefäßes als braunes Öl ab. Die Aufarbeitung erbringt 5.25 g eines viskosen, gelbbraunen Öls, bestehend aus einem Gemisch von **17** und **18**. Rohausb. 60% (bez. auf Chlor). Nach Vakuumdestillation farbloses, viskoses Öl, Sdp._{0.2} 85–92°.



Ein analoger Versuch mit einer 10-proz. Lösung von **7** in Tetrachlormethan liefert eine *Oxim*-Ausbeute von 56% (bez. auf Chlor).

Verseifung des Oximgemisches: 2.8 g *Oximgemisch* werden mit 40 ccm 20-proz. *Schwefelsäure* unter gleichzeitiger Wasserdampfdestillation gekocht. Aus dem Destillat kann durch Ausäthern ein öliges Ketongemisch isoliert werden. Gaschromatographisch²²⁾ besteht es aus einem Gemisch von *Pentalon*-(2)- und -(3) im Verhältnis 2:1²⁸⁾.

Adamantanonoxim (**19**): 40 g **8** werden in 680 g Tetrachlormethan in einem 470-ccm-Belichtungsgefäß 3 Stdn. photooximiert. Das Oximhydrochlorid scheidet sich als farbloses Öl auf der schwach bläulichen Flüssigkeit ab. Die Lösung wird mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt, die saure währ. Phase neutralisiert, wobei **19** in farblosen Kristallen ausfällt. Ausb. 17.0 g, Schmp. 149–151°. Anschließend wird die Reaktionslösung je zweimal mit 2n NaOH und Wasser extrahiert. Aus der alkalischen währ. Phase erhält man nach Neutralisation weitere 2.7 g unreines **19** als halbfeste Masse. Rohausb. 63% (bez. auf Chlor). Zweimaliges Umkristallisieren aus Petroläther (30–50°) liefert farblose Kristalle mit Schmp. 162.5–163° (Lit.¹¹⁾: 162.8–163.6°).



Ein analoger Versuch mit Benzol als Lösungsmittel erbringt eine *Oxim*-Ausb. von nur 27% (bez. auf Chlor).

²⁸⁾ Darstellung der Vergleichsketone: *R. P. Linstead* und *E. M. Meade*, J. chem. Soc. [London] 1934, 935.