

EUGEN MÜLLER und MANFRED SALAMON

Über Nitrosoverbindungen, XVI<sup>1)</sup>

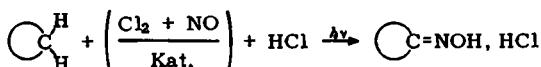
## Direkte Photooximierung von einigen substituierten Cyclohexanen und von Spiro[5.5]undecan

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 17. April 1965)

Die Darstellung alkylsubstituierter Cyclohexanonoxime gelingt durch Photooximierung der entsprechenden Kohlenwasserstoffe mit einem Chlor/Stickstoffmonoxid-Gemisch in Gegenwart von Chlorwasserstoff. Bei den gebildeten Oximen handelt es sich um Isomeren-Gemische. Art, Zahl und Raumerfüllung der Substituenten am Cyclohexanring beeinflussen die Gesamtausbeute und Isomerenverteilung bei den Oximen.

Wie bereits berichtet<sup>1, 2)</sup>, können Cycloalkane sowie gewisse Bicyclen photochemisch in einer Eintopfreaktion in Oximhydrochloride übergeführt werden.



In der vorliegenden Arbeit soll über Versuche berichtet werden, dieses Verfahren zur Darstellung von substituierten Cyclohexanonoximen auszunutzen und damit Erkenntnisse über den Einfluß der Substituenten auf die Oximierungsreaktion und die Isomerenverteilung zu gewinnen. Zur Erzielung der höchstmöglichen Oximausbeuten wurden die Kohlenwasserstoffe mit Ausnahme des kristallisierten 1.4-Di-tert.-butyl-cyclohexans in reiner Form eingesetzt. Die Bestimmung der Isomerenverteilung erfolgte nach saurer Verseifung der Oxime durch Gaschromatographie der Ketone.

### DISKUSSION DER VERSUCHSERGEBNISSE

#### 1. Photooximierung von Mono-, Di- und Trimethylcyclohexanen, räumlicher Einfluß der Methylgruppen und Ausbeuteverhältnisse

Die untersuchten methylierten Cyclohexane zeigen bei der Photooximierung unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen erhebliche Ausbeuteunterschiede (Tab. 1). Die Oximausbeuten fallen um einen konstanten Wert vom Methyl- (1) über das 1.4-Dimethyl- (2) zum 1.2.3-Trimethyl-cyclohexan (3) ab, nur das symmetrische Trimethyl-Derivat (4) fällt mit seiner besonders geringen Ausbeute aus dieser Reihe heraus. Setzt man voraus, daß die Photooximierung analog der Photochlorierung<sup>3-5)</sup>

<sup>1)</sup> XV. Mitteil.: E. Müller und G. Fiedler, Chem. Ber. 98, 3493 (1965), vorstehend.

<sup>2)</sup> XIV. Mitteil.: E. Müller, H. G. Padeken, M. Salomon und G. Fiedler, Chem. Ber. 98, 1893 (1965). Zusammenfassender Bericht: E. Müller, Melland Textilber. 44, 484 (1963).

<sup>3)</sup> H. B. Hass, E. T. McBee und P. Weber, Ind. Engng. Chem. 27, 1192 (1935); 28, 333 (1936).

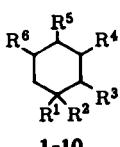
<sup>4)</sup> F. Asinger, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 668 (1942).

<sup>5)</sup> G. A. Russell, J. Amer. chem. Soc. 77, 4031 (1955); 79, 2977 (1957); 80, 4987 (1958).

nach statistischen Gesetzen erfolgt, und nimmt man als Bezugsgröße die Oximausbeute des unsubstituierten Cyclohexans, dann sollten die Ausbeuten an Oximen bzw. Oximgemischen der genannten Kohlenwasserstoffe 1, 2 und 3  $\frac{5}{6}$ ,  $\frac{4}{6}$  und  $\frac{3}{6}$  dieses Bezugswertes betragen. Bei einer Rohausbeute von ca. 90% beim Cyclohexan wären folgende Werte zu erwarten (s. Tab. 1):

Tab. 1. Rohausbeuten an Oximen bzw. Oximgemischen der methylierten Cyclohexane

Kohlenwasserstoff		% Oximausb., bez. auf Cl <sub>2</sub> erwartet	
	gef.		
1	Methylcyclohexan	75	79
2	1.4-Dimethyl-cyclohexan ( <i>cis/trans</i> -Gemisch 1 : 1)	60	61
3	1.2.3-Trimethyl-cyclohexan	45	50
4	1.3.5-Trimethyl-cyclohexan	45	20



1-10



11

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>		R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	
1	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H		C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	
2	CH <sub>3</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H		C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	H	H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	
3	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H		c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	H	H	H	H	H	
4	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	H	H	
5	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H		Cl	H	H	H	H	H	
6														
7														
8														
9														
10														

Außer bei 4 werden die Erwartungswerte durch das Experiment bestätigt und damit ein statistischer Angriff wahrscheinlich gemacht. Das abweichende Verhalten von 4 kann man mit einer sterischen Hinderung durch die Methylgruppen erklären, die die Methylengruppe sozusagen „einklemmen“. Der primäre Angriff eines Chloratoms unter Ausbildung eines Kohlenstoffradikals und die weitere Reaktion mit dem Stickstoffmonoxid zur sek. Nitrosoverbindung sollten allerdings kaum gestört werden. Dagegen wird eine hier ebenfalls denkbare Vierzentrenreaktion, für die freier Zugang zur Methylengruppe gefordert werden muß, gestört sein. Auch die Umlagerung der Nitrosoverbindung zum Oxim dürfte von den benachbarten Methylgruppen behindert werden. Diese Umlagerung kann, wenn auch nur bedingt, mit der von Pearson<sup>6)</sup> beschriebenen, nur sehr langsam verlaufenden Bildung von stark gehinderten Oximen aus *o,o*-dimethylierten Acetophenonen verglichen werden.

6) D. E. Pearson, J. org. Chemistry 28, 1557 (1963).

**2. Raumbeanspruchung weiterer Substituenten am Cyclohexanring  
und statistische Verteilung der isomeren Oxime bzw. Ketone**

In Tab. 2 ist für die untersuchten Verbindungen außer der Gesamtausbeute auch deren Verteilung auf die Stellungsisomeren angegeben.

Tab. 2. Rohausbeuten an Oximgemischen und Isomerenverteilung

Kohlenwasserstoff	% Oximausb. (bez. auf Cl <sub>2</sub> )	Isomerenverteilung		
		<i>o</i>	<i>m</i>	<i>p</i>
1 Methylcyclohexan	79	1.3	2	1 <sup>7)</sup>
5 1,1-Dimethyl-cyclohexan	68	1.2	2	1
6 tert.-Butylcyclohexan	45	1	2	1
7 1,4-Di-tert.-butyl-cyclohexan ( <i>cis/trans</i> -Gemisch)	<5			
8 Bicyclohexyl	43	1	<i>m + p</i> <sup>*)</sup>	
9 Phenylcyclohexan	30—35		nur <i>m + p</i> <sup>*)</sup>	
10 Chlorcyclohexan	30			nur <i>p</i> <sup>**)†</sup>
11 Spiro[5.5]undecan	43		Gemisch nicht getrennt	

<sup>\*)</sup> *m* und *p* wurden nicht getrennt.

<sup>\*\*)†</sup> Es werden nach der Verseifung der Oxime nur 4-Chlor-cyclohexanon und Cyclohexen-(1)-on-(3) gaschromatographisch nachgewiesen.

Aus dieser Zusammenstellung läßt sich folgendes entnehmen: Eine einzelne Methylgruppe besitzt bereits einen merklichen Einfluß auf die statistische Isomerenverteilung, es werden die methylsubstituierten Cyclohexanone *o*:*m*:*p* wie 1.3:2:1 gefunden. Die Gesamtausbeute sinkt auf den statistischen Wert ab (vgl. Tab. 1). Geminale Methylgruppen verschieben dieses Verhältnis noch weiter (*o*:*m*:*p* wie 1.2:2:1). Die beiden raumerfüllenden Methylgruppen an einem Kohlenstoffatom schirmen, wie auch aus Stuart-Briegleb-Modellen hervorgeht, die in Nachbarstellung befindlichen Methylengruppen noch stärker ab.

Wie zu erwarten war, übt eine tert.-Butylgruppe (6) einen noch größeren *ortho*-Effekt aus, hier sinkt das Verhältnis *o*:*m*:*p* auf 1:2:1 ab. Die *m*-ständigen Methylengruppen und erst recht die *p*-ständigen bleiben bei der äquatorialen Anordnung der tert.-Butylgruppe<sup>8)</sup> unbeeinflußt.

Am 1,4-Di-tert.-butyl-cyclohexan (7) wird der Einfluß voluminöser Substituenten auf die Oximbildung noch deutlicher, hier sinkt die Ausbeute praktisch auf Null ab (vgl. S. 3506). Dieses Ergebnis ist nicht überraschend, denn 7 enthält nur stark abgeschirmte *o*-ständige Methylengruppen. Liegt neben der *trans-p*-Verbindung, bei der alle CH<sub>2</sub>-Gruppen gleich stark behindert werden, auch die *cis*-Form vor, dann tritt noch eine zusätzliche Wechselwirkung der Methylprotonen des axialen Substituenten mit den *m*-ständigen Methylenprotonen ein, wodurch die Oximbildung sicherlich noch stärker gestört wird. Der Cyclohexylrest in 8 besitzt modellmäßig ungefähr die gleiche Raumerfüllung wie eine tert.-Butylgruppe, dies kommt auch in den Ausbeutezahlen gut zum Ausdruck.

<sup>7)</sup> L. A. Levashova und A. A. Strel'tsova, Neftekhimiya 3, Nr. 5, 771—774 (1963).

<sup>8)</sup> S. Winstein und N. J. Holness, J. Amer. chem. Soc. 77, 5562 (1955).

Der starke Ausbeuteabfall beim Chlorcyclohexan (**10**) und beim Phenylcyclohexan (**9**) kann sicherlich nicht nur auf sterische Effekte dieser Substituenten allein zurückgeführt werden. Beim Chlorcyclohexan dürften eher induktive Einflüsse eine Rolle spielen: durch den Elektronenzug des Chloratoms wird das Kohlenstoffatom, an dem das Chloratom haftet, positiviert, wodurch der Angriff eines elektrophilen Atoms erschwert wird. So liefert z. B. 1-Chlor-butan bei der Weiterchlorierung bevorzugt 1,3-Dichlor-butan<sup>9)</sup>. Auch bei der Chlorierung von Carbonsäurechloriden<sup>10)</sup> findet man Ähnliches.

Bei der gaschromatographischen Auftrennung der durch Verseifung des Oximgemisches von **10** erhaltenen Ketone findet man neben Cyclohexen-(1)-on-(3) nur 4-Chlor-cyclohexanon, und zwar in einem ungefährnen Verhältnis von 10 : 7. Die Entstehung des ungesättigten Ketons kann man sich durch Chlorwasserstoffabspaltung aus der 2- bzw. 3-Chlor-Verbindung vorstellen, wobei angenommen werden darf, daß die Hauptmenge aus 3-Chlor-cyclohexanonoxim gebildet wird. Die Oximierung ist erschwert und greift so entfernt wie möglich von der Stelle des Chloratoms an<sup>11,12)</sup>. (Die *m*-Stellung zählt doppelt gegenüber der *p*-Stellung.)

**9** liefert bei der Oximierung kein *o*-Isomeres, gaschromatographisch konnten nur das *m*- und *p*-substituierte Keton nachgewiesen werden; eine quantitative gaschromatographische Trennung beider Ketone gelang bisher nicht. Eine gewisse sterische Behinderung der zur Ringverknüpfung *o*-ständigen CH<sub>2</sub>-Gruppen durch den Phenylkern ist denkbar. Das starke Absinken der Gesamtausbeute an Oximen (auf 30–35%) legt den Gedanken nahe, daß das angreifende Agenz durch den Benzolkern in seiner Reaktivität gedämpft wird, wie z. B. die Chlorierung der Cycloaliphaten in Benzol als Lösungsmittel<sup>13)</sup> sehr deutlich zeigt.

Da bei allen bisherigen Versuchen niemals eine mehrfache Oximierung beobachtet wurde, sollte am Spiro[5.5]undecan (**11**), einem Molekül mit zwei praktisch von einander unabhängigen Cyclohexanringen, geprüft werden, ob unter diesen Strukturverhältnissen nicht doch eine zweifache Oximierung möglich ist. Es werden jedoch auch hier nur die isomeren Monoxime gebildet. Ein möglicher Grund für das Ausbleiben einer Mehrfachoximierung kann die Schwerlöslichkeit der primär gebildeten Monoximhydrochloride sein. Versuche an weniger basischen Oxim-Derivaten (Oximäther), die z. Z. von uns durchgeführt werden, sollen zeigen, ob diese Annahme richtig ist.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Direktion der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen/Rhein, und der Quarzlampengesellschaft mbH, Hanau, für die Unterstützung unserer Arbeit.

9) H. C. Brown, J. Amer. chem. Soc. **77**, 4019 (1955).

10) M. S. Kharasch und H. C. Brown, J. Amer. chem. Soc. **62**, 925 (1940).

11) A. Deschamps, P. Baumgartner und Claude Roux-Guerraz, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. **260**, 4514 (1965).

12) G. A. Russell, A. Ito und R. Konaka, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2988 (1964).

13) G. A. Russell, J. Amer. chem. Soc. **80**, 4987 (1958).

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Allgemeines*

Die Reinheit der eingesetzten Kohlenwasserstoffe (Tab. 3) wird gaschromatographisch geprüft (Kolonne, Kupferrohr 4 m lang, 5 mm Ø, Chromosorb G-A.W. DMCS, 60/80 + 5% Apiezon L, Trägergas Helium 60 ccm/Min.; die Temperatur wird nach dem Siedepunkt der Substanz gewählt). Auf völlige Abwesenheit ungesättigter Verbindungen\*) muß besonders geachtet werden. Ausbeutewerte sind auf das eingesetzte Chlor berechnete Rohausbeuten. Siede- und Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Molekulargewichtsbestimmungen wurden wegen der Assoziation der Oxime nicht durchgeführt.

Die Versuche werden mit der in der XIV. Mitteilung<sup>2)</sup> beschriebenen Versuchsanlage mit einer Quecksilberhochdruck-Tauchlampe Q 81 (Quarzlampengesellschaft mbH, Hanau) mit Pyrexglas-Kühler in der dort angegebenen Weise durchgeführt.

Für die Reaktion kommt folgendes Gasgemisch zur Anwendung: 0.668 N/Stde. (30.3 mMol) *Chlor*, 1.667 N/Stde. (75 mMol) *Stickstoffmonoxid* und ca. 1 N/Stde. (45 mMol) *Chlorwasserstoff*. Die Reaktionstemperatur liegt bei 15°.

Tab. 3. Eingesetzte Kohlenwasserstoffe

	Kohlenwasserstoff	Sdp./Torr	$n_D^{20}$
1	Methylcyclohexan	100°	1.4227
2	1,4-Dimethyl-cyclohexan	118—120°	1.4249
3	1,2,3-Trimethyl-cyclohexan <sup>14)</sup>	145—150°	1.4403
4	1,3,5-Trimethyl-cyclohexan	138—140°	1.4291
5	1,1-Dimethyl-cyclohexan <sup>15)</sup>	118°	1.4294
6	tert.-Butylcyclohexan <sup>16)</sup>	169°	1.4538
7	1,4-Di-tert.-butyl-cyclohexan <sup>17)</sup> ( <i>cis/trans</i> -Gemisch)	Schmp. 47°	
8	Bicyclohexyl <sup>18)</sup>	107°/11	1.5249
9	Phenylcyclohexan <sup>19)</sup>	107°/11	1.5249
10	Chlorcyclohexan <sup>20)</sup>	142°	1.4626
11	Spiro[5.5]undecan <sup>21)</sup>	75—76°/12	1.4777

*Darstellung der Oxime bzw. Oximgemische*

*Methylcyclohexanonoxim*: 130 ccm 1 werden in einem 140-ccm-Reaktionsgefäß 1 Stde. photooximiert. Die gebildeten Oximhydrochloride scheiden sich als rotbraunes Öl am Boden des Gefäßes ab. Nach der Aufarbeitung erhält man 6.1 g (79%) rohes *Oximgemisch* als braunes viscoses Öl. Nach Vakuumdestillation (Sdp. 0.01 64°) farblos.



*Verseifung des Oximgemisches*: 5 g des rohen *Oximgemisches* werden mit 100 ccm 20-proz. *Schwefelsäure* 1/2 Stde. unter Rückfluß erhitzt und dann mit Wasserdampf destilliert. Aus dem Destillat wird durch Ausäthern das Isomerengemisch als hellgelbes Öl isoliert.

\*) Prüfung mit Tetranitromethan.

14) J. F. Bussart und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. **78**, 6076 (1956).

15) H. Pines, F. J. Ipatieff und V. N. Ipatieff, J. Amer. chem. Soc. **73**, 5740 (1951).

16) S. D. Mekhtiev, Yu. G. Kambarov und T. A. Zeinalova, Doklady Akad. Nauk S. S. S. R. **86**, 547—550 (1952); C. A. **47**, 12271 (1953).

17) M. Katsuuo und T. Suwa, Bull. chem. Soc. Japan **18**, 179—189 (1943); C. A. **41**, 4638 (1947).

18) W. Ipatieff, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 1281 (1907).

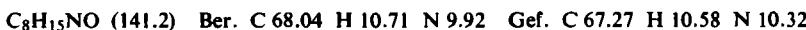
19) O. Neuhoffer, J. prakt. Chem. **133**, 95 (1932).

20) M. S. Kharasch und H. C. Brown, J. Amer. chem. Soc. **61**, 2145 (1939).

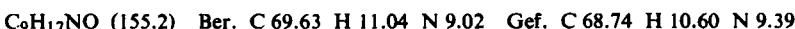
21) R. L. Frank und C. Pierle, J. Amer. chem. Soc. **73**, 727 (1951).

Nach gaschromatographischer Untersuchung mit Hilfe von Vergleichsketonen besteht es aus einem Gemisch von 2-, 3- und 4-Methyl-cyclohexanon im Verhältnis 1.3 : 2:1.

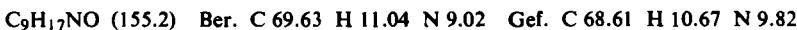
**2.5-Dimethyl-cyclohexanonoxyd:** 130 g **2** werden in einer 140-ccm-Apparatur 1 Stde. photooximierte. Nach der Aufarbeitung erhält man ein rotbraunes, intensiv riechendes Öl. Die Vakuumdestillation liefert ein farbloses Produkt (Sdp.<sub>0.01</sub> 66–68°). Rohausb. 5.2 g (61%).



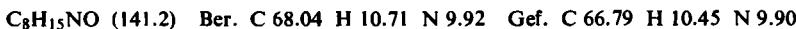
**2.3.4-Trimethyl-cyclohexanonoxyd\***: 40 g **3** werden in einer 50-ccm-Apparatur 1 Stde. photooximierte. Nach ca. 15 Min. scheiden sich die ersten Öltropfen des gebildeten Oximhydrochlorids ab. Die Aufarbeitung ergibt 4.7 g (50%) rohes *Oxim* als braunes Öl. Durch Vakuumdestillation (Sdp.<sub>0.01</sub> 75–80°) erhält man ein blaßgelbes Öl.



**2.4.6-Trimethyl-cyclohexanonoxyd**: 300 g **4** werden unter sonst gleichen Bedingungen in einer 330-ccm-Apparatur 1½ Stdn. photooximierte. Nach ca. 70 Min. scheiden sich die ersten Öltropfen des Oximhydrochlorids ab. Die Aufarbeitung liefert 2.9 g (20.5%) braunes *Oxim*. Durch Vakuumdestillation erhält man ein farbloses Öl vom Sdp.<sub>0.01</sub> 79–80°.

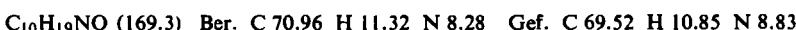


**1.1-Dimethyl-cyclohexanonoxyd**: 130 g **5** werden in einer 140-ccm-Apparatur 1 Stde. photooximierte. Nach 20 Min. scheidet sich das Oximhydrochlorid als gelbes Öl ab. Die Aufarbeitung liefert 5.8 g (68%) rohes *Oximgemisch*. Durch Vakuumdestillation erhält man ein hellgelbes Öl mit Sdp.<sub>0.01</sub> 58–62°.



**Verseifung des Oximgemisches**: 10 g des rohen *Oxims* werden mit 150 ccm 4*n* *H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* versetzt und mit Wasserdampf destilliert. Aus dem Destillat wird durch Ausäthern das entsprechende Ketongemisch isoliert. Nach gaschromatographischer Untersuchung mit Hilfe von Vergleichssubstanzen liegt ein Isomerenverhältnis der *o.m.p*-Derivate von 1.2 : 2:1 vor<sup>22)</sup>.

**tert.-Butylcyclohexanonoxyd**: 130 g **6** werden in einer 140-ccm-Apparatur 1 Stde. photooximierte. Nach ca. 25 Min. scheidet sich das Hydrochlorid als gelbes Öl ab, mit der Zeit färbert es sich dunkler und ist am Ende der Reaktion rotbraun. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man 4.8 g (45%) eines rötlichen viskosen Öls. Die Vakuumdestillation liefert ein gelbliches Öl vom Sdp.<sub>0.01</sub> 83–85°.



**Verseifung des Oximgemisches**: Analog zu **5** erhält man ein Ketongemisch, das nach gaschromatographischer Identifizierung mit Hilfe von Vergleichsketonen alle drei möglichen Isomeren enthält, und zwar im Verhältnis *o* : *m* : *p* wie 1 : 2:1<sup>23)</sup>.

**Versuch zur Darstellung von 2.5-Di-tert.-butyl-cyclohexanonoxyd**: 50 g **7** werden in 120 g reinem Tetrachlorkohlenstoff in einer 140-ccm-Begasungsapparatur 1½ Stdn. photooximierte.

\*<sup>1)</sup> Dieses und die nachfolgenden beiden Oxime ließen sich durch Destillation nicht besser reinigen. Die Oxime wurden daher verseift und die entstandenen Ketone gaschromatographisch mit authent. Proben verglichen.

<sup>22)</sup> Darstellung der Vergleichsketone: *p*-Verbindung, *K. Auwers* und *G. Keil*, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 4207 (1902); *K. Auwers* und *E. Lange*, Liebigs Ann. Chem. **401**, 303 (1913); *m*-Verbindung, *U. Steiner* und *B. Willhalm*, Helv. chim. Acta **35**, 1752 (1952), das *o*-Derivat wurde nicht synthetisiert.

<sup>23)</sup> Alle drei isomeren Ketone wurden aus den entsprechenden Alkoholen durch Chromsäure-Oxydation hergestellt.

Die Lösung färbt sich bei Reaktionsbeginn gelb und ist am Ende der Reaktion schmutzig braun. Aus der Reaktionslösung scheidet sich kein öliges Oximhydrochlorid aus; nach der Aufarbeitung erhält man 1 g eines braunen Öles, das mit Chlor einen positiven Oximtest gibt. Ausb. an oximhaltiger Substanz ca. 5%.

Das Produkt ist stark chlorhaltig und lässt sich bisher nicht reinigen. Auch der Versuch über das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon zu einem reineren Produkt zu kommen hat wenig Erfolg.

$C_{20}H_{30}N_4O_4$  (390.5) Ber. C 61.52 H 7.74 N 14.35  
Gef. C 54.79 H 7.20 N 13.67

Das Verseifungsprodukt kann gaschromatographisch mit Hilfe der Vergleichssubstanz, dargestellt durch Chromsäure-Oxydation des 2,5-Di-tert.-butyl-cyclohexanols, als 2,5-Di-tert.-butyl-cyclohexanon identifiziert werden.

*Cyclohexylcyclohexanoxim:* 130 g 8 werden in einer 140-ccm-Apparatur 1 Stde. photooximiert. Dabei scheidet sich das gebildete Oximhydrochlorid-Gemisch als braunes Öl ab. Die Aufarbeitung liefert 5.1 g (43%) rot gefärbtes *Oximgemisch*; die Vakuumdestillation ein fast farbloses Öl, Sdp.<sub>0.01</sub> 72–82°.

$C_{12}H_{21}NO$  (195.3) Ber. C 73.79 H 10.84 N 7.17 Gef. C 73.89 H 10.62 N 6.84

*Verseifung des Oximgemisches:* Analog zu 5 erhält man ein Ketongemisch, das sich gaschromatographisch nur in das *o*- und in die Summe der *m*- und *p*-Isomeren auftrennen ließ.

*Phenylcyclohexanoxim:* 130 g 9 photooximiert man in einer 140-ccm-Apparatur. Das *Oximgemisch* scheidet sich als dunkles zähes Öl am Boden des Gefäßes ab. Nach der Aufarbeitung erhält man 4.0 g (35%) eines zähen roten Öles, die Vakuumdestillation liefert ein gelbes Öl, Sdp.<sub>0.3</sub> 125–135°.

$C_{12}H_{15}NO$  (189.2) Ber. C 76.15 H 7.99 N 7.40 Gef. C 76.44 H 7.74 N 6.41

*Verseifung des Oximgemisches:* Nach Verseifen wie bei 5 konnte gaschromatographisch keine Trennung erreicht werden.

*Chlorcyclohexanoxim:* 140 g 10 werden in einer 140-ccm-Apparatur 1 Stde. photooximiert. Nach ca. 45 Min. sammelt sich im Ablaufstutzen ein braunes Öl. Am Reaktionsende ist die Lösung schmutzig gelbgrün. Die Aufarbeitung liefert 2.8 g (30%) eines zähen braunen Öls. Beim Versuch, die Substanz im Ölumpenvakuum zu reinigen, verharzte sie.

$C_6H_{10}ClNO$  (147.6) Ber. C 48.82 H 6.82 Cl 24.02 N 9.93  
Gef. C 48.42 H 6.60 Cl 20.52 N 9.16

*Verseifung des Oximgemisches:* Man erhält ein Ketongemisch, das nach gaschromatographischer Identifizierung mit Vergleichsketonen aus *Cyclohexen-(1)-on-(3)*<sup>24)</sup> und *4-Chlor-cyclohexanon*<sup>25)</sup> besteht.

*Spiro[5.5]undecanoxim:* 45 g 11 werden in einer 50-ccm-Apparatur 1 Stde. photooximiert. Nach 15 Min. scheiden sich die ersten Öltropfen des Oximhydrochlorid-Gemisches ab. Nach der Aufarbeitung erhält man 4.7 g (43%) eines rötlichen viskosen Öls.

$C_{11}H_{19}NO$  (181.3) Ber. C 72.88 H 10.57 N 7.73 Gef. C 73.06 H 10.57 N 6.91

<sup>24)</sup> Vergleichsketon von der EGA-Chemie, Heidenheim.

<sup>25)</sup> R. G. Grawe, W. Lorenzen und L. Vining, Chem. Ber. 87, 793 (1954).