

Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol-Äther Ausb. 58%, bez. auf das rohe Hydrochlorid; $[\alpha]_D^{18}$: +13.8° ($c = 1.98$, in Wasser).

$C_4H_9O_2N \cdot HCl$ (139.5) Ber. C 34.40 H 7.17 N 10.03 Gef. C 34.56 H 7.11 N 10.38

Aus der Mutterlauge des Ansatzes wird das *d*- α -Aminobuttersäure-benzylester-*d*-hydrogentartrat durch Einengen bei Badtemperatur 30° und Ausfällen mit viel Äther gewonnen. Ausb. 4.5 g, $[\alpha]_D^{20}$: +14.2° ($c = 0.22$, in Alkohol); nach der Zersetzung Ausbeute an rohem *d*(-)- α -Amino-buttersäure-hydrochlorid 95%, bez. auf das Ester-hydrogentartrat, $[\alpha]_D^{20}$: -7.1° ($c = 2.14$, in Wasser), entspr. einer optischen Reinheit von 50%.

Nach dem Umkristallisieren Ausb. 28%, bez. auf das rohe Hydrochlorid; $[\alpha]_D^{18}$: -14.1° ($c = 2.14$, in Wasser).

$C_4H_9O_2N \cdot HCl$ (139.5) Ber. C 34.40 H 7.17 N 10.03 Gef. C 34.16 H 7.14 N 10.22

207. Eugen Müller und Horst Metzger: Über Nitrosoverbindungen, I. Mittel.: Bildung geminaler Chlor-nitroso-Verbindungen durch Radikalreaktionen

[Aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Tübingen]

(Eingegangen am 5. Juli 1954)

Durch Einwirkung von Chlor und Stickstoffmonoxyd auf Cyclohexan, *n*-Heptan und Toluol i. Ggw. von UV-Licht bilden sich geminale Chlornitrosoverbindungen. Im Falle des Toluols wandelt sich die entstehende Chlornitrosoverbindung unter den Versuchsbedingungen in Diphenylfuroxan um.

Die neuere Entwicklung der Chemie der freien Radikale legt den Gedanken nahe, die hierbei gewonnenen Erkenntnisse zur Herstellung von Nitrosoverbindungen im präparativen Maßstab auszunutzen. Als leicht zugängliche Stickstoffquelle bietet sich das Stickstoffmonoxyd an, das ja selbst ein ungepaartes Elektron besitzt und, wie schon lange bekannt, mit freien Radikalen unter Bildung von Nitrosoverbindungen¹⁾ reagieren kann.

Wir benutzen photochemisch erzeugte Chloratome als primäre Radikalquelle, die ihrerseits die zur Umsetzung mit Stickstoffmonoxyd geeigneten freien organischen Radikale liefern.

In vorläufigen Versuchen hatte der eine von uns (E. Müller) bereits 1944 unter solchen Bedingungen das Auftreten von grünen und blauen Färbungen beobachtet²⁾, die auf eine Bildung von Nitrosoverbindungen schließen lassen. Die eingehende experimentelle Verfolgung dieser Beobachtungen ergab einige unerwartete und nicht vorauszusehende Ergebnisse von allgemeinerem Interesse.

In der vorliegenden Mitteilung berichten wir zunächst über die Bildung von geminalen Chlornitrosoverbindungen³⁾ durch Einwirkung von Chlor und

¹⁾ Z.B. Triphenylmethyl und Stickstoffmonoxyd: W. Schlenk, L. Mair u. C. Bornhardt, Ber. dtsh. chem. Ges. **44**, 1170 [1911]; K. Ziegler, Ph. Orth u. K. Weber, Liebigs Ann. Chem. **504**, 131 [1933]. Perfluorpropyl und Stickstoffmonoxyd: J. Banus, Nature [London] **171**, 174 [1953]. Trifluormethyl und NO: J. Jander u. R. N. Haszeldine, J. chem. Soc. [London] **1953**, 2075, 4172.

²⁾ Unveröffentlicht.

³⁾ Geminale Chlornitrosoverbindungen aus Oximen und Chlor: z.B. A. v. Baeyer, Ber. dtsh. chem. Ges. **28**, 651 [1895]; O. Piloty u. H. Steinbock, ebenda

Stickstoffmonoxyd auf Cyclohexan, *n*-Heptan und Toluol unter gleichzeitiger Belichtung mit ultraviolettem Licht.

I. 1-Chlor-1-nitroso-cyclohexan (I)⁴

Begast man Cyclohexan in einer geeigneten Apparatur*) unter gleichzeitiger Belichtung mit einer Quecksilber-Hochdruckdampflampe S 81 der Quarzlampengesellschaft Hanau bei Zimmertemperatur unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit mit einem Gemisch von 1 Vol. Stickstoffmonoxyd und 0.5 Vol. Chlor, so erhält man unter Chlorwasserstoffentwicklung sehr bald eine blaugrün gefärbte Lösung. Die grüne Färbung ist eine Mischfarbe aus Blau und Gelb. Die grüngelbe Farbkomponente rührt von gelöstem Chlor her, wie ein Vergleich der UV-Absorption vor und nach mehrstündigem Durchleiten von reinem Stickstoff zeigt (Abb. 1). Dabei wird nämlich die Lösung rein blau, gleichzeitig verschwindet die Chlorbande bei 400 m μ ⁵). Das Absorptionsmaximum der blauen Verbindung bleibt dagegen unverändert bei 655 m μ . Durch Waschen des grün gefärbten Reaktionsgemisches mit 2*n* NaOH erhält man sofort eine von elementarem Chlor freie, dunkelblaue Lösung.

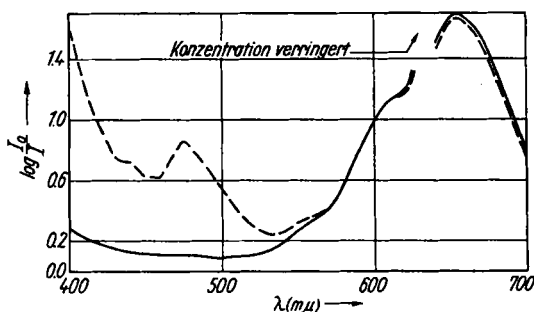


Abb. 1. UV-Absorption von Cyclohexan, das mit Stickstoffmonoxyd und Chlor begast (grüne Lösung ----) und anschließend mit einem Stickstoffstrom behandelt worden ist (blaue Lösung —)

35, 3104 [1902]; G. Ponzio, Gazz. chim. ital. 36, II, 98 [1906]; C. 1906 I, 1692; S. Mitchell, K. Schwarzwald u. G. K. Simpson, J. chem. Soc. [London] 1941, 603; G. Ja. Wanag u. W. N. Wital, C. 1954 I, 1711; aus Oximen und Nitrosylchlorid: H. Rheinboldt u. M. Dewald, Liebigs Ann. Chem. 451, 274 [1927]; ebenda 455, 300 [1927]; aus gesättigten Kohlenwasserstoffen und Nitrosylchlorid: E. V. Lynn, J. Amer. chem. Soc. 41, 368 [1919]; E. V. Lynn u. O. Hilton, ebenda 44, 645 [1922]; S. Mitchell u. S. C. Carson, J. chem. Soc. [London] 1936, 1005; M. A. Naylor u. A. W. Anderson, J. org. Chemistry 18, 115 [1953].

⁴) Während unserer Arbeit erhielten wir Kenntnis von Untersuchungen, die M. A. Naylor und A. W. Anderson, J. org. Chemistry 18, 115 [1953], über die Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Cyclohexan angestellt haben. Sie fanden, daß bei langsamem Einleiten von Nitrosylchlorid in Cyclohexan unter gleichzeitigem Belichten und bei Temp. von -30 bis 0° sich Cyclohexanonoxim-hydrochlorid kristallin abscheidet. Bei rascher Zugabe von NOCl jedoch erhielten sie blaue Öle, die sie nicht näher untersuchten.

^{*}) Methodisches siehe im Versuchsteil.

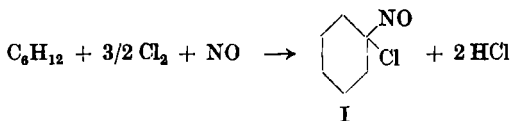
⁵) Nach M. Trautz u. W. Stäckel, Z. anorg. allg. Chem. 122, 81 [1922]; 123, 276 [1922], liegt die rote Grenze des kontinuierlichen Absorptionstreifens des Chlors bei 390 bis 420 m μ . Landolt-Börnstein, 6. Aufl. I, 3, S. 14 (Springer Verlag 1951): kontinuierliches Absorptionsspektrum des Chlors von 400–500 m μ .

Nach Abdestillieren des überschüssigen Cyclohexans unter vermindertem Druck hinterbleibt eine stechend riechende, zu Tränen reizende, blau gefärbte Flüssigkeit, die bei weiterer Destillation kontinuierlich von 40–70°/18 Torr übergeht (n_D^{20} 1.4690) und die sich nach den angestellten chemischen Reaktionen und den Elementaranalysen aus 1-Chlor-1-nitroso-cyclohexan, mono- und dichloriertem Cyclohexan, sehr wenig Cyclohexanon und Cyclohexyl-nitrat zusammensetzt. Ersteres wurde durch die Liebermannsche Reaktion, durch Oxydation zum 1-Chlor-1-nitro-cyclohexan, UV- $(\lambda_{\max}$ 655m μ ⁶⁾) und UR-Spektrum⁷⁾ (NO-Bande bei 6.37 μ ⁸⁾) und durch Überführung in Cyclohexanonoxim⁹⁾ mit der schon von H. Rheinboldt und M. Dewald¹⁰⁾ auf anderem Wege hergestellten Verbindung I identifiziert.

Das Gemisch von Mono- und Dichlor-cyclohexan wurde als solches durch Elementaranalysen und Eigenschaften, Spuren von Cyclohexanon und Cyclohexyl-nitrat durch Auftreten der C=O- bzw. Nitrat-Bande im UR-Spektrum erkannt.

Zur Bestimmung der Ausbeuten an 1-Chlor-1-nitroso-cyclohexan machen wir uns dessen tief blaue Färbung zunutze. Mit Hilfe einer Eichkurve, die wir mit einem nach H. Rheinboldt und M. Dewald¹⁰⁾ hergestellten Präparat gewonnen hatten, kann man bei fortlaufender Reaktion in bestimmten Zeitabständen die Ausbeuten an I mühelos bestimmen.

Begast man z. B. 300 ccm Cyclohexan bei 15 bis 20° mit 0.17 l/Stde. Chlor und 0.40 l/Stde. Stickstoffmonoxyd und belichtet gleichzeitig, so erhält man schon nach einer Stunde optimale Ausbeuten von 60–70 % der Theorie an 1-Chlor-1-nitroso-cyclohexan, bezogen auf eingesetztes Chlor als Radikalbildner und unter Zugrundelegung der Bruttogleichung¹¹⁾:



Bei gleichbleibendem Begasungsverhältnis NO:Cl₂ etwa 1:0.5, aber steigenden Gas-konzentrationen nimmt zwar die Ausbeute an I rein mengenmäßig zu, bezogen auf eingesetztes Chlor aber nimmt sie ab, und zwar ist hier eine deutliche Abhängigkeit von der Reaktionszeit zu beobachten (vergl. hierzu die Tafel I im Versuchsteil S. 1291). Die Ausbeute sinkt infolge der sich immer stärker bemerkbar machenden Verluste an Chlor, das, wie sich in besonderen Versuchen gezeigt hat, ungenutzt aus dem Reaktionsraum entweicht.

⁶⁾ S. Mitchell, K. Schwarzwald u. G. K. Simpson, J. chem. Soc. [London] 1941, 603, geben λ_{\max} 654 m μ an, D. Ll. Hammick u. M. W. Lister, J. chem. Soc. [London] 1937, 491: λ_{\max} 655 m μ , ϵ 17.7; G. Kortüm, Z. Elektrochem. 47, 55 [1941]: λ_{\max} 655 m μ , $\epsilon \sim 13$ (aus der dortigen Abbildung entnommen).

⁷⁾ W. Lüttke, Angew. Chem. 66, 159 [1954], gibt für Chlornitrosoverbindungen 6.43 μ an, J. Jander u. R. N. Haszeldine, J. chem. Soc. [London] 1954, 915 für NO in CF₃NO 6.25 μ .

⁸⁾ Für die Aufnahme und Hilfe bei der Auswertung sind wir Hrn. Dr. U. Schiedt vom MPI für Biochemie, Tübingen, zu Dank verpflichtet.

⁹⁾ Vergl. die II. Mitteil., Chem. Ber. 87 [1954], im Druck.

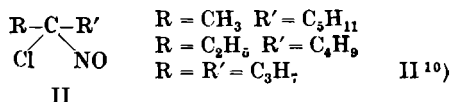
¹⁰⁾ Liebigs Ann. Chem. 455, 300 [1927].

¹¹⁾ Zum Mechanismus dieser Reaktion nehmen wir in einer der folgenden Mitteilungen Stellung.

2. Gem.-x-Chlor-x-nitroso-n-heptan

Begast man *n*-Heptan¹²⁾ unter gleichzeitigem Belichten (UV-Licht) mit Stickstoffmonoxyd und Chlor im Mol.-Verhältnis 1:0.5, so entsteht auch hier unter Chlorwasserstoff-Entwicklung sehr bald eine grün-blau gefärbte Lösung¹³⁾, die nach intensivem Waschen mit 2*n*NaOH rein blau wird. Nach Abdestillieren des überschüssigen *n*-Heptans unter vermindertem Druck hinterbleibt eine blaue, unangenehm riechende und zu Tränen reizende Flüssigkeit, die, abgesehen von geringen Mengen eines harzigen Rückstandes, kontinuierlich von 47–70°/15 Torr übergeht (n_D^{20} 1.4338) und sich nach den angestellten chemischen Reaktionen und den Analysen aus etwa gleichen Gewichtsmengen eines Gemisches der drei möglichen stellungsisomeren Chlornitrosoverbindungen und andererseits eines Gemisches von im wesentlichen chloriertem Heptan, sehr wenig Heptanon-(x) und ebenfalls sehr wenig Heptylnitrat-(x) zusammensetzt; die beiden letzteren Verbindungen sind nur im UR-Spektrum durch Banden bei 5.85 bzw. 6.18 μ zu erkennen.

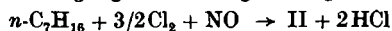
Das Gemisch der isomeren Chlornitrosoverbindungen¹⁴⁾ wurde als solches identifiziert durch Farbe, Geruch, Tränenreiz, UR-Spektrum (NO-Bande bei



6.37 μ), Liebermannsche Reaktion, Oxydation zu einem Gemisch der entspr. x-Chlor-x-nitro-Verbindungen und schließlich durch Überführung in ein Gemisch der entsprechenden Oxime. Auf die Trennung dieser Gemische haben wir verzichtet, da es uns hier nur auf den Nachweis einer geminalen Chlornitrosierung aliphatischer Kohlenwasserstoffe ankommt.

Wie beim Cyclohexan, so bestimmten wir auch hier die Ausbeuten an Chlornitroso-*n*-heptan photometrisch, wobei allerdings der Wahl der Eichsubstanz, dem 4-Chlor-4-nitroso-*n*-heptan(II), eine gewisse Willkür anhaftet.

Wiederum unter Zugrundelegung der Bruttogleichung



erhält man bei der Begasung mit 0.17 l/Stde. Chlor und 0.40 l/Stde. Stickstoffmonoxyd unter unseren Versuchsbedingungen Ausbeuten bis zu 40% d. Th. an x-Chlor-x-nitroso-*n*-

¹²⁾ Der Ruhr-Chemie, Oberhausen, danken wir für die Überlassung von reinem *n*-Heptan.

¹³⁾ Vergl. die Untersuchungen von E. V. Lynn, J. Amer. chem. Soc. 41, 368 [1919]; E. V. Lynn u. O. Hilton, ebenda 44, 645 [1922] mit *n*-Heptan und NOCl; dort ist aber eine unzutreffende Deutung der Versuchsergebnisse gegeben. Vergl. hierzu S. Mitchell u. S. C. Carson, J. chem. Soc. [London] 1936, 1005.

¹⁴⁾ Nach H. B. Hass und Mitarbb., Ind. Engng. Chem. 27, 1192 [1935]; 29, 1337 [1937] u. F. Asinger, Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 668 [1942], werden bei der Chlorierung von gesättigten Kohlenwasserstoffen die verschiedenen Wasserstoffatome immer im relativen Verhältnis prim.:sek.:tert. wie 1:3.25:4.43 substituiert (sog. „Hass'sche Regel“). F. Asinger u. F. Ebeneder, ebenda 75, 34, 42, 347 [1942]; 77, 191 [1944], fanden bei der Sulfochlorierung dieselben Substitutionsregelmäßigkeiten. Wir möchten annehmen, daß diese Regel auch für die „Chlornitrosierung“ zutrifft.

heptan, bezogen auf eingesetztes Chlor als Radikalbildner. Die Ausbeuten sind wie beim Cyclohexan abhängig von der Reaktionszeit und fallen mit steigender Reaktionsdauer (vergl. den Versuchsteil Tafel 3, S. 1292) stark ab.

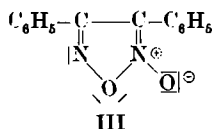
3. Einwirkung von Chlor und Stickstoffmonoxyd auf Toluol

E. V. Lynn und H. L. Arkley¹⁵⁾ hatten schon 1923 festgestellt, daß bei der Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Toluol und bei gleichzeitiger Bestrahlung mit Sonnenlicht sich ein Öl, oder bei Temp. unter 10° Kristalle abscheiden, die bei 35–70° schmelzen und die sie durch Behandeln mit Soda in β -Benzaldoxim (Schmp. 128°) überführen konnten. In der niedrig schmelzenden Substanz vermuteten die Autoren ein Gemisch der α - und β -Benzaldoximhydrochloride.

Behandelt man aber Toluol entsprechend unseren bisherigen Versuchen bei gleichzeitiger Einwirkung von Licht mit Chlor und Stickstoffmonoxyd im Verhältnis 0.5:1, so erhält man nach dem Waschen mit $2n$ NaOH eine blaugrüne, aber bald hellgelb werdende Lösung. Nach Abdestillieren des überschüssigen Toluols bei vermindertem Druck hinterbleibt eine gelbe, stechend und nitrilartig riechende Flüssigkeit, aus der sich nach einigen Stunden farblose Kristalle abscheiden, die nach dem Umkristallisieren aus Cyclohexan bei 114–115° schmelzen. Die nach Abfiltrieren der Kristallmasse verbleibende Flüssigkeit destilliert kontinuierlich von 60–70°/15 Torr und besteht nach der Elementaranalyse und den chemischen Befunden aus Benzylchlorid.

Im alkalischen Auszug des ursprünglichen Reaktionsgemisches findet sich Benzoesäure, aber kein Benzaldoxim oder Benzhydroxamsäure.

Die kristallisierte Verbindung vom Schmp. 114–115° konnten wir durch Elementaranalyse, Molekulargewicht, UR-Spektrum (Doppelbande bei 6.33 u. 6.40 μ) und Mischschmelzpunkt mit Diphenylfuroxan¹⁶⁾ (III) identifizieren.



Da die üblichen Methoden zur Darstellung von III alle über das Benzhydroxamsäurechlorid¹⁷⁾ führen, aus dem durch Behandeln mit Alkali neben Benzhydroxamsäure und Benzoesäure das stechend und nitrilartig riechende Benzonitriloxyd¹⁸⁾ (Schmp. 15°) bzw. sein Dimeres, das Diphenylfuroxan¹⁹⁾ entsteht, nehmen wir auch bei unserer Reaktion einen ähnlichen Weg an.

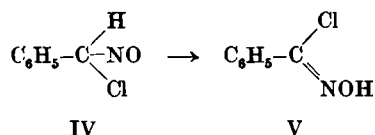
¹⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. **45**, 1045 [1923].

¹⁶⁾ R. Koreff, Ber. dtsh. chem. Ges. **19**, 184 [1886]; K. v. Auwers u. V. Meyer, ebenda **21**, 804 [1888]; E. Beckmann, ebenda **22**, 1593 [1889]; A. Werner u. H. Buss, ebenda **27**, 2199 [1894]. Das Vergleichspräparat wurde hergestellt nach W. Steinkopf u. B. Jürgens, J. prakt. Chem. (2) **84**, 712 [1911], aus *aci*-Phenylnitromethan über Benzhydroxamsäurechlorid. Das Diphenylfuroxan wird in der Literatur teilweise auch als Diphenylglyoxim-peroxyd $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C} \begin{array}{c} \parallel \\ \text{N}-\text{O}-\text{O}-\text{N} \end{array} \text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ angesprochen.

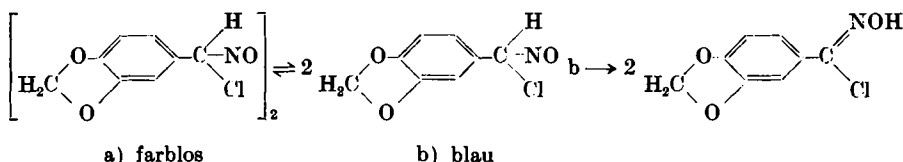
¹⁷⁾ Diese Reaktion des Benzhydroxamsäurechlorids wird sehr oft zu seinem Nachweis benützt. Vergl. z. B. H. Rheinboldt, Liebigs Ann. Chem. **451**, 166 [1927].

¹⁸⁾ A. Werner u. H. Buss, l. c.¹⁶⁾; H. Wieland, Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 1670 [1907]. ¹⁹⁾ H. Wieland, l. c.¹⁸⁾

Unsere Auffassung läßt sich durch die in dem einschlägigen Schrifttum wiedergegebenen Befunde stützen. Bei der Einwirkung von Chlor auf Benzaloxim in Chloroformlösung haben bereits A. Werner und H. Buss¹⁸⁾ das intermediäre Auftreten einer Grünfärbung beobachtet, die nach Versuchen von O. Piloty und H. Steinbock²⁰⁾ durch ω -Chlor- ω -nitroso-toluol (IV) verursacht werden soll, das sich rasch in das stabilere Hydroxamsäurechlorid (V) umlagert:



Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der von H. Rheinboldt und Mitarbb.²¹⁾ untersuchten Einwirkung von Nitrosylchlorid auf aromatische Aldoxime. Eine systematische Untersuchung ergab hier, daß bei Substitution des aromatischen Kerns durch Nitro-, Cyano- oder Carboxygruppen die Grünfärbung wie bei den Isonitrosoketonen²²⁾ ganz unterbleibt, dagegen durch Substitution mit z. B. einer Methylendioxygruppe stark gefördert werden kann. Unter solchen Umständen lassen sich wie bei der Reaktion von aliphatischen Aldoximen mit Chlor²³⁾ oder Nitrosylchlorid²⁴⁾ farblose, dimere Verbindungen gewinnen, die in der Schmelze blau gefärbt, monomolekular sind und sich mehr oder weniger rasch in Hydroxamsäurechloride umlagern lassen:



In Übereinstimmung mit H. Rheinboldt sehen wir die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens in einer lockernden oder festigenden Wirkung der Substituenten auf das Wasserstoffatom der Methylgruppe des Toluols. Durch die Elektronenaffinität des Chloratoms und unterstützt durch die π -Elektronen des aromatischen Kerns wird das α -C-Atom positiviert und dadurch die Abspaltung des Wasserstoffatoms als Proton begünstigt²⁵⁾. Auch die elektronenanziehenden Substituenten wie $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{COOH}$ werden diesen Effekt der Positivierung des Kohlenstoffatoms der Methylgruppe unterstützen. In dem nach Abspaltung eines Protons aus VI übrig bleibenden mesomeren Anion VIIb kann das Proton sich auch an das negativierte Sauerstoffatom der mesomeren Grenzform VIIc binden. Diese mesomere Grenzform dürfte durch die Konjugation der C=N-Doppelbindung zum aromatischen System sogar stark begünstigt sein. Damit hätte sich dann die Umlagerung der α -Chlor- α -nitroso-Verbindung in das Hydroxamsäurechlorid vollzogen.

²⁰⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 3104 [1902].

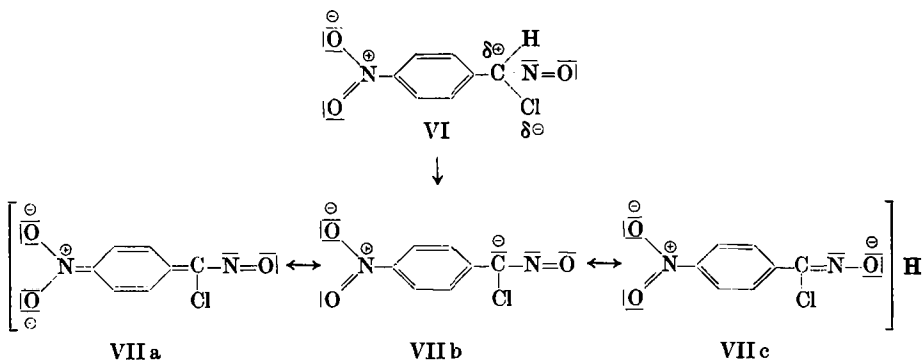
²¹⁾ H. Rheinboldt, M. Dewald, F. Jansen u. O. Schmitz-Dumont, Liebigs Ann. Chem. 451, 161 [1927].

²²⁾ H. Rheinboldt u. O. Schmitz-Dumont, Liebigs Ann. Chem. 444, 113 [1925].

²³⁾ Z. B. O. Piloty u. H. Steinbock, l. c.³⁾.

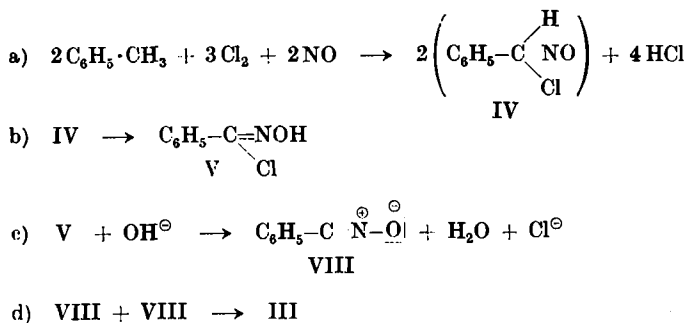
²⁴⁾ H. Rheinboldt u. M. Dewald, Liebigs Ann. Chem. 451, 273 [1927].

²⁵⁾ Vergl. auch H. Hennecke, Chemie der β -Dicarbonyl-Verbindungen (Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1950), S. 226, über die Bildung von α -Isonitrosoverbindungen.



Beim Benzaldoxim bzw. dem Toluol selbst und dessen Derivaten mit Substituenten erster Ordnung tritt nur der Elektronenzug des Chloratoms und der π -Elektronenwolke des aromatischen Kerns in Erscheinung, ja, der gegebenenfalls vorhandene positive mesomere Effekt der Substituenten 1. Ordnung bewirkt eher eine Verfestigung als eine Lokierung des H-Atoms. Dementsprechend sind in solchen Fällen (Piperonal-oxim) wie auch bei den aliphatischen Verbindungen, denen konstitutionsbedingt die obigen Mesomeriemöglichkeiten fehlen, sekundäre, dimere Chlornitrosoverbindungen in Substanz und monomere Chlornitrosoverbindungen wenigstens eine Zeitlang existenzfähig.

Diesen Überlegungen gemäß und unseren experimentellen Befunden entsprechend, möchten wir daher die Einwirkung von Stickstoffmonoxyd und Chlor auf Toluol i. Ggw. von Licht folgendermaßen formulieren²⁶⁾:



Optimale Ausbeuten an Diphenylfuroxan (III) von 22 % der Theorie, bezogen auf eingesetztes Chlor als Radikalbildner und unter Zugrundelegung der obigen Reaktionsgleichungen a--d), erhält man unter unseren Versuchsbedingungen beim Einleiten von 0.17 l/Stde. Chlor und 0.40 l/Stde. Stickstoffmonoxyd.

Ändert man dagegen das Verhältnis Stickstoffmonoxyd/Chlor so ab, daß Stickstoffmonoxyd im Überschuß zugegeben wird, so nimmt die Reaktion einen anderen Verlauf. Hierüber berichten wir im Zusammenhang mit entsprechenden Versuchen am Cyclohexan und *n*-Heptan in einer späteren Mitteilung. Weitere Untersuchungen über die Einwirkung von Chlor, Stickstoffmonoxyd und Licht auf andere als die hier genannten Kohlenwasserstoffe sind im Gange.

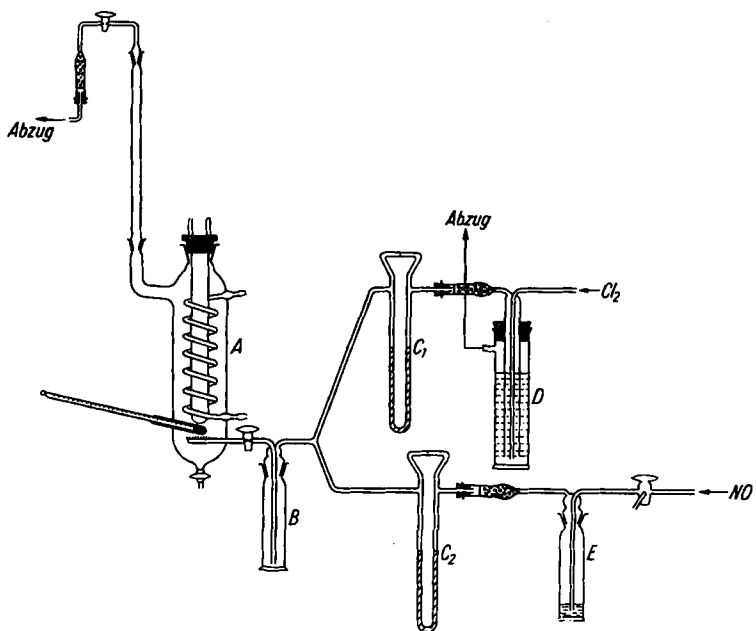
²⁶⁾ Zum Mechanismus der Reaktion a nehmen wir in einer der folgenden Mitteilungen Stellung.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemie, insbesondere Hrn. Prof. Dr. Dr. h.c. Dr. e.h. O. Bayer sowie der Badischen Anilin- & Soda-fabrik A.G. und ihrem Leiter der Forschung, Hrn. Prof. Dr. Dr. h.c. Dr. e.h. W. Reppe, sind wir für die Unterstützung unserer Forschungsarbeiten sehr dankbar.

Beschreibung der Versuche

A. Apparatives

Unsere Anlage (Abbild. 2) zur Untersuchung der Einwirkung von Chlor und Stickstoffmonoxyd auf Kohlenwasserstoffe unter gleichzeitiger Einwirkung von Licht besteht aus der Begasungsapparatur A aus Jenaer Glas, einer Sicherheitsflasche B (Waschflasche), den mit Manometeröl beschickten Strömungsmessern C_1 und C_2 , dem Druckregler D zur Einstellung eines konstanten Chlorstroms (gefüllt mit konz. Schwefelsäure), der Waschflasche E (gefüllt mit konz. Schwefelsäure).



Abbild. 2. Apparatur zur Untersuchung der Einwirkung von Chlor und Stickstoffmonoxyd auf Kohlenwasserstoffe

Die Begasungsapparatur hat ein Fassungsvermögen von etwa 350 ccm. Am unteren Ende befindet sich ein gut eingeschliffener Hahn zum Ablassen der Proben, dicht darüber eine eingeschmolzene Jenaer Glasritze G1 und ein Thermometerfinger. Zur Kühlung des Reaktionsgemisches, das sich sonst durch die Tauchlampe erwärmt, ist weiterhin eine Kühlschlange von etwa 30 mm lichter Weite eingeschmolzen. Am oberen Ende des Gefäßes befindet sich ein Hülsenschliff NS 29, in den die Tauchlampe eingesetzt wird. Die ganze Apparatur ist so bemessen, daß sich das untere Ende der eingesetzten Tauchlampe etwa 5 mm über dem Thermometerfinger befindet. Seitlich auf der Begasungsapparatur ist über einen Hülsenschliff NS 14,5 ein etwa 300 mm langer Luftkühler aufgesetzt, an diesen schließt sich ein Chlorcalcium-Rohr an.

²⁷⁾ Für die Überlassung von Gasdrosseln, ihren Eichkurven und Manometeröl sind wir der BASF Ludwigshafen zu Dank verpflichtet.

Alle Glasteile sind durch gut sitzende Polyvinylchlorid-Schläuche verbunden. Die Zu- und Ableitung der Gase erfolgt ebenfalls über solche Schläuche. Alle Schliffteile sind mit Silicon-Fett (Wacker AG., Burghausen) gedichtet²⁸⁾.

Über das Kunststoffende der Tauchlampe – eine Quecksilber-Hochdruckdampflampe S 81 (Quarzlampengesellschaft Hanau) – wird zur Abdichtung und zum Korrosionsschutz eine dünne Igelitfolie gezogen. Dieser Schutz ist unerlässlich, da das Begasungsgemisch sonst den Kitt der Tauchlampe zerstört, in das Lampeninnere eindringt und die dort befindlichen Metallteile binnen kürzester Zeit zerstört.

Das Maximum der spektralen Energieverteilung der Tauchlampe S 81 liegt nach Angabe der Lieferfirma bei 366 m μ . Die Leistungsaufnahme des Brenners beträgt 80 Watt und einschließlich Vorschaltgerät 315 Watt, der Strahlungsfluß des Brenners für $\lambda = 366$ m μ 3 Watt und sein Quantenstrom 0,03294 Nh ν /Std.²⁹⁾.

Das für die Reaktion benötigte Chlor wird über ein Nadelventil und ein mit Phosphorperoxyd gefülltes Trockenrohr einer Bombe entnommen. Stickstoffmonoxyd wird in einer Kippschen Apparatur aus reinstem stangenförmigem Natriumnitrit (E. Merck, Darmstadt) und 4 n H₂SO₄ entwickelt.

B. Methodik

Die mit einem schwarzen Karton vor dem Tageslicht geschützte Begasungsapparatur wird mit genau 300 ccm des jeweiligen Kohlenwasserstoffs gefüllt und während einer halben Stunde ein kräftiger Strom von reinem Stickstoff durchgeleitet. Die übrige Anlage wird 1 Stde. mit dem durch die Strömungsmesser im gewünschten Verhältnis eingestellten Gemisch von Chlor und Stickstoffmonoxyd gespült, nachdem die Luft zuvor mit Stickstoff verdrängt worden ist. Danach wird die Verbindung mit der Begasungsapparatur hergestellt und die Tauchlampe eingeschaltet. Durch einen kräftigen Kühlwasserstrom sorgt man dafür, daß die Temperatur des Reaktionsgutes zwischen 15 und 20° bleibt.

Nach gewissen Zeitabständen werden jeweils 10 ccm der begasten Lösung abgelassen, 3 bis 4 mal mit 2 n NaOH und anschließend mit dest. Wasser gewaschen, mit frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet und der Gehalt der Lösung an Chlornitrosoverbindungen photometrisch bestimmt. Beim Toluol hingegen wird eine bestimmte Menge der gewaschenen Lösung auf einem Uhrglas abgedunstet, die zurückbleibende Kristallmasse abgepreßt und ausgewogen.

Nach 4 oder 5 Stdn. wird die Reaktion abgebrochen und während einer weiteren halben Stunde ein kräftiger Strom Reinstickstoff durch das Reaktionsgemisch geleitet. Danach wird die Lösung abgelassen, mit dem Solvens nachgespült und die gesamte Lösung solange mit 2 n NaOH und dest. Wasser gewaschen (meist 3–5 mal), bis die Waschlösung farblos ist, und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird bei 40–50° unter vermindertem Druck abdestilliert³⁰⁾ und der Rückstand fraktioniert.

Zur photometrischen Bestimmung der Chlornitrosoverbindungen wird ein Kortüm-Photometer verwendet. Durch Wahl geeigneter Filter (BG 20 und RG 2) werden die unerwünschten Strahlen des Spektrums ausgeblendet, so daß die Messung – entsprechend der Absorption der Chlornitrosoverbindungen⁶⁾ – bei einer Wellenlänge von etwa 660 m μ erfolgt. Die Vergleichslösung (reines Lösungsmittel) wird in derselben Weise mit 2 n NaOH und Wasser vorbehandelt und getrocknet. Zur Aufstellung der Eichkurven verwenden wir Präparate, die nach H. Rheinboldt und M. Dewald¹⁰⁾ oder aus den Oximen mit Chlor hergestellt werden. Die Eichkurven zeigen bei den verwendeten Filtern und Konzentrationen bis 0.14 Mol/l einen linearen Verlauf.

²⁸⁾ Gewöhnliches Schliff- oder Hochvakuumfett ist ungeeignet.

²⁹⁾ Diese Daten entnehmen wir einem Manuskript „Photochemische Reaktionen“, das G. O. Schenck für den Band IV 1 (z. Zt. im Druck) des Houben-Weyl „Methoden der organischen Chemie“, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, anfertigte.

³⁰⁾ Die Chlornitrosoverbindungen sind temperaturempfindlich.

C. Einwirkung von Chlor, Stickstoffmonoxyd und Licht auf Kohlenwasserstoffe

1. Cyclohexan

a) 300 ccm Cyclohexan werden bei 15–20° mit einem Gemisch von 0.70 l/Stde. Chlor und 1.40 l/Stde. Stickstoffmonoxyd begast und belichtet. Die Tafel 1 zeigt die photometrisch bestimmten Ausbeuten an 1-Chlor-1-nitroso-cyclohexan, ber. auf eingesetztes Chlor.

Tafel 1.

10 Min.	20 Min.	30 Min.	1 Stdn.	2 Stdn.	3 Stdn.	4 Stdn.	5 Stdn.
nicht meßbar	16%	29%	28%	26%	24%	20%	19% d. Th.

Nach 5 Stdn. wird die Reaktion abgebrochen und das überschüssige Solvens abdestilliert. Anschließend werden durch weitere Destillation 4.20 g einer stechend riechenden, tiefblauen, zu Tränen reizenden Flüssigkeit erhalten (Sdp.₁₈ 40–70°, n_D^{20} 1.4690).

Analyse einer Mittelfraktion vom Sdp.₁₅ 50°.

$C_6H_{10}ONCl$ (147.5) Ber. N 9.49 Cl 24.03 Gef. N 4.7 Cl 41.2

Zur Aufklärung der Zusammensetzung der blauen Flüssigkeit werden 3.60 g in Eisessig gelöst und zur Oxydation mit konz. Salpetersäure auf dem Wasserbad erhitzt. Nach einiger Zeit ist die blaue Lösung unter Entweichen von nitrosen Gasen entfärbt. Das Reaktionsgemisch wird mit Wasser versetzt, das sich abscheidende Öl separiert, mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Dabei werden folgende Fraktionen erhalten:

a) 37–60°/15 Torr kontinuierlich (1.91 g)

b) 92–92.5°/15 Torr, n_D^{20} 1.4783 (0.92 g³¹)

Frakt. b) ist identisch mit dem von H. Rheinboldt¹ und M. Dewald¹⁰) beschriebenen 1-Chlor-1-nitro-cyclohexan (Sdp.₁₃ 93°, n_D^{20} 1.4781).

$C_6H_{10}O_2NCl$ (163.6) Ber. C 44.05 H 6.16 N 8.58 Cl 21.68

Gef. C 44.2 H 6.0 N 7.9 Cl 22.0

Frakt. a) besteht nach der Elementaranalyse in der Hauptsache aus einem Gemisch von mono- und dichloriertem Cyclohexan.

Analyse einer Anfangsfraktion 41–43°/15 Torr, n_D^{20} 1.4712:

$C_6H_{11}Cl$ (118.6) Ber. C 60.76 H 9.35 Cl 29.89 Gef. C 60.3 H 9.5 Cl 30.4

Analyse einer Mittelfraktion 50°/15 Torr:

Gef. C 49.7 H 7.3 Cl 42.5

Analyse einer Endfraktion 57°/15 Torr, n_D^{20} 1.4831:

$C_6H_{10}Cl_2$ (153.0) Ber. C 47.08 H 6.58 Cl 46.33 Gef. C 47.8 H 6.9 Cl 45.2

Die blaue Flüssigkeit (Sdp.₁₈ 40–70°) besteht also nach unseren Befunden (Photometrie, Oxydation, Analysen, UR-Spektren) im wesentlichen aus einem Gemisch von 3 Gew.-Tln. 1-Chlor-1-nitroso-cyclohexan³²) und 2 Gew.-Tln. mono- und dichloriertem Cyclohexan. Außerdem sind offenbar noch geringe Mengen Cyclohexanon und Cyclohexylnitrat enthalten, die als solche oder in Form eines ihrer Derivate jedoch nicht erhalten werden konnten, sondern nur im UR-Spektrum durch das Auftreten der Carbonylbande bei 5.85 μ bzw. der Nitratbande bei 6.18 μ zu erkennen waren.

Der beim Waschen des ursprünglichen Reaktionsgemisches angefallene alkalische Auszug wird neutralisiert und mehrfach ausgeäthert. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers hinterbleibt kein Rückstand.

An der UV-Tauchlampe scheiden sich während der Begasung etwa 50 mg Kristalle ab, die nach dem Abpressen auf Ton bei 135–145° schmelzen und mit Adipinsäure keine Schmelzpunktserniedrigung zeigen.

³¹) Nach H. Rheinboldt u. M. Dewald, l. c.¹⁰), verläuft die Oxydation von 1-Chlor-1-nitroso-cyclohexan zu 1-Chlor-1-nitro-cyclohexan mit einer Ausbeute von 44% d. Theorie.

³²) Die Überführung des 1-Chlor-1-nitroso-cyclohexans in Cyclohexanon-oxim wird in der II. Mitteil. ausführlich behandelt, Chem. Ber. 87 [1954], im Druck.

b) 300 ccm Cyclohexan (n_D^{20} 1.4262) werden bei 15–20° mit einem Gemisch von 0.17 l/Stde. Chlor und 0.40 l/Stde. Stickstoffmonoxyd begast und gleichzeitig belichtet. Nach 2 Stdn. beträgt die photometrisch bestimmte Ausbeute an 1-Chlor-1-nitrosocyclohexan 66%, nach 3 Stdn. 20 Min. 60% d.Theorie. Bei anderen, analogen Ansätzen werden ähnliche Ausbeuten erreicht. Die Werte der Tafel 2 geben hierfür ein Durchschnittsbeispiel an, wobei sich die Ausbeute auf das eingesetzte Chlor bezieht.

Tafel 2.

1 Stde.	2 Stdn.	3 Stdn.	4 Stdn.	5 Stdn.
60%	60%	54%	54%	54% d.Th.

Nach 5stdg. Begasung und Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck gehen 2.75 g blaue Flüssigkeit (n_D^{20} 1.4679) bei 40–70°/18 Torr kontinuierlich über. Es hinterbleibt fast kein Rückstand. Die blaue Flüssigkeit besteht nach der photometrisch bestimmten Ausbeute (1.90 g) zu $\frac{2}{3}$ aus 1-Chlor-1-nitroso-cyclohexan. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie bei Beispiel a) angegeben. Als weitere Reaktionsprodukte findet man ebenfalls chlorierte Cyclohexane.

2. *n*-Heptan

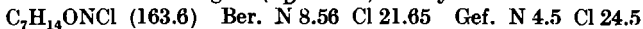
300 ccm *n*-Heptan (n_D^{20} 1.3880) werden bei 15–20° begast mit 0.17 l/Stde. Chlor und 0.40 l/Stde. Stickstoffmonoxyd und gleichzeitig belichtet.

Die photometrisch bestimmte Ausbeute an *x*-Chlor-*x*-nitroso-*n*-heptan, bezogen auf eingesetztes Chlor, ist in Tafel 3 niedergelegt.

Tafel 3.

1 Stde.	2 Stdn.	3 Stdn.	4 Stdn.	5 Stdn.
30%	39%	34%	27%	19% d.Th.

Nach 5 Stdn. wird die Reaktion abgebrochen, das grünblaue Reaktionsgemisch mit 2*n*NaOH gründlich ausgewaschen und die nun blaue Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des überschüss. Heptans bei etwa 110 Torr hinterbleiben 1.95 g einer blau gefärbten, intensiv riechenden, zu Tränen reizenden Flüssigkeit, die von 47 bis 70°/15 Torr kontinuierlich übergeht (n_D^{20} 1.4338). Analyse einer Mittelfraktion Sdp.₁₅ 57°:



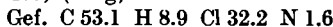
Zur Bestimmung der Bestandteile der blauen Flüssigkeit werden 4.50 g nach H. Rheinboldt und M. Dewaldt¹⁰⁾ in Eisessig bis zu Entfärbung mit konz. Salpetersäure erwärmt und aufgearbeitet. Dabei werden folgende Fraktionen aufgefangen und analysiert:

a) Sdp.₁₅ 50–60°, n_D^{20} 1.4283, (1.2 g)



x-Monochlor-*n*-heptan, $C_7H_{15}Cl$ (134.6) Ber. C 62.44 H 11.23 Cl 26.33

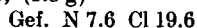
b) Sdp.₁₅ 60–65°, n_D^{20} 1.4409, (1.0 g)



x,x-Dichlor-*n*-heptan, $C_7H_{14}Cl_2$ (169.0) Ber. C 49.72 H 8.34 Cl 41.93

Die Fraktionen a) und b) setzen sich also nach der Analyse aus einem Gemisch von mono- und di-chloriertem Heptan zusammen, wobei in a) ersteres stark überwiegt.

c) Sdp.₁₅ 88–90°/15, n_D^{20} 1.4470, (1.8 g)



x-Chlor-*x*-nitro-heptan, $C_7H_{14}O_2NCl$ (179.6) Ber. N 7.80 Cl 19.74

Frakt. c) setzt sich nach Analyse, Siedepunkt und Brechungsindex aus einem Gemisch der isomeren *x*-Chlor-*x*-nitroheptane zusammen (4-Chlor-4-nitro-heptan Sdp.₁₅ 89 bis 90°, n_D^{20} 1.4434).

Unter Berücksichtigung der Befunde (Oxydation, UR-Spektren, Photometrie, Analysen usw.³³⁾) ergibt sich die Zusammensetzung der blauen Flüssigkeit zu etwa gleichen

³³⁾ Die Überführung der *x*-Chlor-*x*-nitroso-Verbindungen in ein Gemisch der entsprechenden Oxime wird in der II. Mitteil. ausführlich behandelt.

Gewichtsteilen eines Gemisches aus den stellungsisomeren α -Chlor- α -nitroso-Verbindungen und eines Gemisches von chlorierten Heptanen. Ferner sind nach den UR-Spektren nur wenig Heptanon-(α) (C=O-Bande bei 5.85μ) und Heptyl-nitrat (Nitrat-Bande bei 6.18μ) vorhanden. Auf eine weitere Auftrennung der Nebenprodukte wurde verzichtet. Im alkalischen und sauren Auszug des ursprünglichen Reaktionsgemisches war kein Heptanonoxim nachweisbar.

3. Toluol

a) 300 ccm Toluol (n_D^{20} 1.4960) werden bei $15-20^\circ$ mit einem Gemisch von 0.17 l/Stde. Chlor und 0.40 l/Stde. Stickstoffmonoxyd begast und gleichzeitig belichtet. Nach 4 Stdn. wird die Reaktion abgebrochen, 30 Min. Reinstickstoff durchgeleitet und das rotbraune Reaktionsgemisch solange mit $2n$ NaOH und Wasser gewaschen, bis die wäßr. Phase farblos ist. Die nunmehr hellblau gefärbte Lösung wird im Dunkeln nach einiger Zeit gelb.

30.0 ccm der getrockneten Reaktionslösung werden auf einem Uhrglas abgedunstet und die zurückbleibenden farblosen Kristalle von Diphenylfuroxan (III) auf Ton abgepreßt.

Ausb. 48 mg = 480 mg im ganzen Ansatz, das sind 22% d.Th. (bez. auf eingesetztes Chlor). Schmp. $111-113^\circ$, nach einmaligem Umkristallisieren aus Cyclohexan Schmp. $114-115^\circ$ (Lit.¹⁶) $114-115^\circ$.

$C_{14}H_{10}O_2N_2$ (238.2) Ber. C 70.60 H 4.23 N 11.76 Gef. C 70.5 H 4.4 N 11.9
Mol.-Gew. 244 (nach Rast in Camphen)

Die Verbindung ist bei der Zerewitinoff-Reaktion inaktiv, die Liebermannsche Reaktion verläuft negativ, dagegen wird Diphenylamin-Schwefelsäure-Reagens blau gefärbt. Ein Gemisch mit Diphenylfuroxan, hergestellt nach W. Steinkopf und B. Jürgens¹⁶), schmilzt ohne Erniedrigung.

Die restlichen 270 ccm Lösung werden durch Destillation aufgearbeitet. Nach Abdestillieren des Toluols bei $50^\circ/90$ Torr hinterbleibt ein gelbes, stechend nitrilartig riechendes Öl, aus dem eine weitere Menge Diphenylfuroxan (0.38 g) nach einigen Stunden auskristallisiert. Die Gesamtausbeute beträgt also $0.38 + 0.05 = 0.43$ g Diphenylfuroxan, entspr. einer Ausbeute von 20% d.Th.; dies stimmt mit der durch Abdunsten der Lösung auf dem Uhrglas bestimmten Ausbeute gut überein. Die verbleibende Flüssigkeit geht kontinuierlich von $60-70^\circ/15$ Torr über (1.55 g).

Gef. C 66.6 H 6.0 Cl 27.3

Benzylchlorid C_7H_7Cl (126.5) Ber. C 66.42 H 5.57 Cl 28.01

Die Substanz reagiert in alkohol. Lösung – mit Salpetersäure angesäuert – schon in der Kälte mit Silbernitrat unter Abscheidung von Silberchlorid. Nach der Oxydation mit Chromsäure hinterbleibt Benzoesäure, die als solche durch Schmelzpunkt und Mischprobe zu identifizieren ist. Es hat also keine Kernchlorierung stattgefunden.

Der alkalische Auszug des ursprünglichen Reaktionsgemisches wird angesäuert und mehrfach ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels bleiben 0.07 g einer gelblichen Kristallmasse vom Schmp. $109-111^\circ$ zurück, die keinen Stickstoff enthält und durch die Mischprobe mit Benzoesäure identifiziert wird.

Die Reaktion auf Benzhydroxamsäure mit Eisen(III)-chlorid verläuft negativ.

b) 300 ccm Toluol werden bei 20° begast mit 0.70 l/Stde. Chlor und 1.40 l/Stde. Stickstoffmonoxyd und belichtet. Nach 5 Stdn. wird die blutrote Lösung, wie unter a) beschrieben, gewaschen, getrocknet, das Solvens entfernt, und anschließend diesmal auch die flüssigen Reaktionsprodukte (Sdp.₁₅ $58-70^\circ$) sofort abdestilliert.

Der braunschwarze Kolbenrückstand erstarrt sehr schnell und ist nach dem Abpressen auf Ton nur noch schwach gelb gefärbt.

Ausb. 1.35 g (16% d.Th.) Diphenylfuroxan (bez. auf eingesetztes Chlor). Schmp. $109-111^\circ$, nach einmaligem Umkristallisieren aus Cyclohexan Schmp. $114-115^\circ$.

Auf die Untersuchung der flüssigen Reaktionsprodukte haben wir hier verzichtet, da es uns bei diesem Versuch nur darauf ankam, das Diphenylfuroxan in größerer Substanzmenge herzustellen, denn die bisher üblichen Verfahren zu seiner Darstellung¹⁶) sind unständlicher.