

mehrerer Tage kristallisieren aus der stark basischen Fraktion nacheinander 40 mg Lycorenin und 50 mg Tazettin, aus der schwach basischen nacheinander 20 mg Tazettin, 40 mg Lycorenin sowie 5 mg einer nicht identifizierten Base vom Schmp. 265–266° (Zers.).

Tazettin: Aus Aceton oder Methanol Prismen vom Schmp. 207–208°; Misch-Schmp. mit Tazettin aus *Galanthus nivalis*<sup>2)</sup> ebenso. Farbreaktionen: Mit konz. Schwefelsäure schmutziggelblich, mit konz. Salpetersäure orange, mit konz. Salzsäure keine Färbung.

Pikrat: Aus Methanol flache Prismen vom Schmp. 217–218° (Zers.).

Lycorenin: Aus Aceton derbe Prismen vom Schmp. 199–200°; Misch-Schmp. mit Lycorenin aus *Narcissus poeticus* var. *ornatus*<sup>3)</sup> ebenso. Gibt mit konz. Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure gelbe Farbreaktion.

Oxim-hydrochlorid: Aus Alkohol Prismen vom Schmp. 256° (Zers.).

### 231. Eugen Müller, Horst Metzger und Dorla Fries: Über Nitroso-Verbindungen, II. Mittel.\*): Reduktion geminaler Chlor-nitroso-Verbindungen zu Oximen

[Aus dem Institut für Angewandte Chemie der Universität Tübingen]

(Eingegangen am 24. Juli 1954)

Reine geminale Chlor-nitroso-Verbindungen sowie durch Radikal-Reaktionen erzeugte Gemische dieser Stoffe werden durch katalytische Hydrierung, Lithiumaluminiumhydrid, Natriumborhydrid oder durch rotes Licht mit zum Teil sehr guten Ausbeuten zu den entsprechenden Ketoximen reduziert.

In der I. Mittel.\*) über Nitroso-Verbindungen haben E. Müller und H. Metzger über die Bildung geminaler Chlor-nitroso-Verbindungen durch Einwirkung von Chlor, Stickstoffmonoxyd und UV-Licht auf gesättigte Kohlenwasserstoffe berichtet. Unsere weiteren Bemühungen gingen dahin, diese Chlor-nitroso-Verbindungen auf möglichst einfache Weise und mit guten Ausbeuten in die zugehörigen Oxime überzuführen.

Als Versuchsmaterial für die im folgenden zu beschreibenden Umwandlungsreaktionen der  $\alpha$ -Chlor- $\alpha$ -nitroso-Verbindungen benutzten wir die durch Einwirkung von Chlor und Stickstoffmonoxyd auf die gesättigten Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von UV-Licht entstehenden „Blauen Flüssigkeiten“\*). Da aber diese „Blauen Flüssigkeiten“ (Gemische von z. T. stellungs-isomeren  $\alpha$ -Chlor- $\alpha$ -nitroso-Verbindungen und chlorierten Kohlenwasserstoffen sind, bemühten wir uns zur Sicherung unserer an den „Blauen Flüssigkeiten“ erzielten Ergebnisse auch um die Darstellung einheitlicher  $\alpha$ -Chlor- $\alpha$ -nitroso-Verbindungen, um an ihnen die gleichen Reaktionen zu studieren. Das zur Darstellung geminaler Chlor-nitroso-Verbindungen übliche Rheinboldtsche Verfahren<sup>1)</sup> – Einwirkung von Nitrosylchlorid auf ätherische Lösungen der

<sup>2)</sup> H.-G. Boit, Chem. Ber. 87, 724 [1954].

<sup>3)</sup> II. Mittel.: H.-G. Boit, Chem. Ber. 87, 681 [1954].

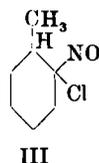
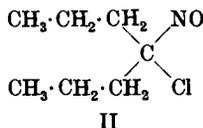
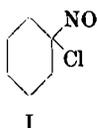
\*) I. Mittel.: Eugen Müller u. H. Metzger, Chem. Ber. 87, 1282 [1954].

<sup>1)</sup> H. Rheinboldt u. M. Dewald, Liebigs Ann. Chem. 451, 273 [1927]; ebenda 455, 300 [1927].

Oxime – führt nach unseren Erfahrungen mit z. T. mäßigen Ausbeuten zu nicht völlig einheitlichen Substanzen. Dagegen erhält man mit guten Ausbeuten (über 80 % d. Th.) sehr reine geminale Chlor-nitroso-Verbindungen durch Einwirkung von trockenem Chlor unter Lichtausschluß bei Zimmertemperatur auf Lösungen der betreffenden Oxime in Äther<sup>2)</sup>, in Anlehnung an ein im Prinzip zuerst von O. Piloty und H. Steinbock<sup>3)</sup> aufgefundenes und später von S. Mitchell u. Mitarbb. bzw. G. Ja. Wanag u. Mitarb.<sup>4)</sup> modifiziertes Verfahren. Die Identität der nach beiden Verfahren hergestellten Verbindungen wurde durch Analysen und UR-Spektren<sup>5)</sup> sichergestellt.

Zur Untersuchung gelangten außer den „Blauen Flüssigkeiten“ die folgenden reinen  $\alpha$ -Chlor- $\alpha$ -nitroso-Verbindungen<sup>6)</sup>:

$\alpha$ -Chlor- $\alpha$ -nitroso-Verbindung	Sdp./Torr	$n_D^{20}$
1-Chlor-1-nitroso-cyclohexan (I) .....	51°/12	1.4629
4-Chlor-4-nitroso- <i>n</i> -heptan (II) .....	57°/16	1.4321
1-Chlor-1-nitroso-2-methyl-cyclohexan (III) .....	63°/15	1.4649



Die letztgenannte Verbindung ist in der Literatur noch nicht beschrieben. Diese neue Verbindung ist wie die anderen Stoffe dieser Substanzklasse monomolekular und tiefblau, riecht unangenehm, reizt die Nasenschleimhäute und Tränendrüsen und erzeugt bei län-

<sup>2)</sup> Wir möchten an dieser Stelle erwähnen, daß nach unseren Erfahrungen das Auftreten einer Blaufärbung bei der Einwirkung von Chlor auf Lösungen von Oximen in indifferenten Lösungsmitteln wie Äther, Petroläther oder Cyclohexan einen charakteristischen Test auf Ketoxime und aliph. Aldoxime darstellt. Vergl. hierzu die sog. Bromnitroso-Reaktion auf Ketone von O. Piloty u. A. Stock; A. Stock, Dissertat. Berlin, 1899; O. Piloty u. A. Stock, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 3099 [1902]; Houben-Weyl, Methoden der org. Chemie, 4. Aufl., Bd. II, S. 441 (Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1953).

<sup>3)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 3194 [1902]: Einwirkung von Chlor auf alkal. oder saure wäbr. Lösungen der Oxime. Vergl. a., A. v. Baeyer, Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 651 [1895].

<sup>4)</sup> Durch Einwirkung von Chlor auf Lösungen der Oxime in indifferenten Lösungsmitteln wurden bisher dargestellt:  $\gamma,\gamma$ -Chlor-nitroso-valeriansäure und  $\beta,\beta$ -Chlor-nitroso- $\alpha,\delta$ -diphenyl-butan von S. Mitchell, K. Schwarzwald u. G. K. Simpson (J. chem. Soc. [London] **1941**, 603); 1-Chlor-1-nitroso-2-nitro-indanon-(3) von G. Ja. Wanag u. W. N. Witol (Doklady Akad. SSSR **89**, 857 [1953] (C **1954** I, 1711)).

<sup>5)</sup> Für die Aufnahme der UR-Spektren danken wir Hrn. Dr. U. Schiedt vom Max-Planck-Institut für Biochemie, Tübingen.

<sup>6)</sup> Ein Versuch, das unbekanntes  $\alpha$ -Chlor- $\alpha$ -nitroso-äthylbenzol auf diesem Wege darzustellen, mißlang; die Reaktionslösung färbte sich zwar anfangs blau, dann aber rasch grün und war nach dem Ausschütteln mit  $2n$  NaOH farblos. Der in Anm. 2 angegebene Oxim-Test ist also positiv, während das Acetophenon selbst auf die Bromnitroso-Reaktion nach Piloty-Stock, loc. cit.<sup>2)</sup>, nicht anspricht. Nach D. Ll. Hamrick u. M. W. Lister (J. chem. Soc. [London] **1937**, 490) gelingt die Reindarstellung des  $\alpha$ -Chlor- $\alpha$ -nitroso-äthylbenzols auch nach dem Rheinboldtschen Verfahren mit NOCl nicht.

gerem Einatmen einen dumpfen Kopfschmerz. Sie ist gut löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser, verd. Mineralsäuren und wäßr. Alkaliläugen. Infolge ihres hohen Dampfdruckes ist diese Verbindung, wie auch die anderen oben genannten, mit Lösungsmitteldämpfen (z. B. Äther) flüchtig. Durch Oxydation mit konz. Salpetersäure in Eisessig erhält man aus III das bisher ebenfalls unbekannte 1-Chlor-1-nitro-2-methylcyclohexan, eine farblose, campherartig riechende Flüssigkeit, die unterhalb  $+10^{\circ}$  kristallin erstarrt und in organischen Lösungsmitteln gut löslich ist.

Zur Überführung der x-Chlor-x-nitroso-Verbindungen in Oxime beabsichtigten wir, uns die Eigenschaft von sekundären Nitroso-Verbindungen zunutze zu machen, leicht in die zugehörigen Oxime überzugehen. Wir untersuchten daher die Möglichkeiten, in präparativ einfacher Weise das Halogenatom der x-Chlor-x-nitroso-Verbindungen nach verschiedenen Methoden durch Wasserstoff zu ersetzen. Im Zusammenhang damit prüften wir auch die in der Literatur an einigen geminalen Chlor-nitroso-Verbindungen schon beschriebene photochemische Umwandlung in Oxime<sup>7)</sup>.

### Reduktion geminaler Chlor-nitroso-Verbindungen

1. Katalytische Reduktion: Wie im Versuchsteil näher ausgeführt ist, lassen sich die x-Chlor-x-nitroso-Verbindungen sowohl als einheitliche Verbindungen, als auch im Gemisch mit den chlorierten Kohlenwasserstoffen („Blaue Flüssigkeiten“), wie sie bei der Einwirkung von Chlor, Stickstoffmonoxyd und UV-Licht auf die Kohlenwasserstoffe anfallen, bei Wahl eines geeigneten Katalysators und Lösungsmittels in kürzester Zeit unter Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff mit guten Ausbeuten in die entsprechenden Oxime überführen.

Während – wie wir am Beispiel des 1-Chlor-1-nitroso-cyclohexans feststellten – Palladium auf akt. Aluminiumoxyd oder Bariumsulfat in verschiedenen Lösungsmitteln (Äthanol, Eisessig, Essigsäureäthylester) und Raney-Nickel bis zu Drucken von 100 Atm. und Temperaturen bis zu  $70^{\circ}$  völlig unwirksam sind, erfolgt die Hydrierung der untersuchten Verbindungen ganz glatt bei Verwendung von Platinoxid als Katalysator und Essigsäureäthylester als Lösungsmittel.

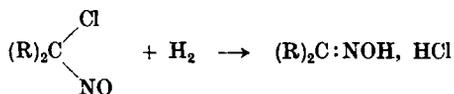
Dabei entstehen unter positiver Wärmetönung die Hydrochloride der Oxime. Offenbar ist es gerade die Salzbildung bei der Reduktion der x-Chlor-x-nitroso-Verbindungen, die das Anhalten der Reaktion auf der Oximstufe gewährleistet und die Bildung von Nebenprodukten unterdrückt. So verläuft auch die nach G. Vavon und Mitarbb.<sup>8)</sup> ausgeführte Hydrierung der Oximhydrochloride zu den Hydroxylaminen bzw. Aminen in Äthanol+Wasser mit Platinoxid als Katalysator nach unseren Erfahrungen sehr viel langsamer.

Unter den genannten Bedingungen gelingt es, die x-Chlor-x-nitroso-Verbindungen in Ausbeuten von 70–86% d. Th. in die Oxime überzuführen.

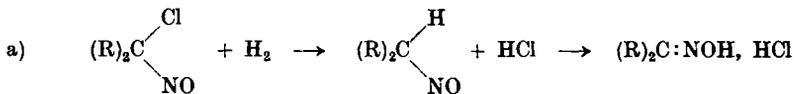
<sup>7)</sup> S. Mitchell u. S. C. Carson, J. chem. Soc. [London] 1936, 1005; S. Mitchell u. J. Cameron, J. chem. Soc. [London] 1938, 1964; S. Mitchell, K. Schwarzwald u. G. K. Simpson, J. chem. Soc. [London] 1941, 602; D. Ll. Hammick u. M. W. Lister, J. chem. Soc. [London] 1937, 489.

<sup>8)</sup> G. Vavon, A. L. Berton, Bull. Soc. chim. France [4] 87, 301 [1925]; G. Vavon u. M. Krajeinovic, Bull. Soc. chim. France [4] 43, 233 [1928].

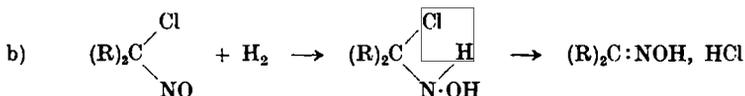
Für die Deutung des Ablaufs der Reaktion



gibt es verschiedene Möglichkeiten, z. B.:



oder



Eine Entscheidung hierüber ist vorläufig noch nicht möglich. Die Oxime selbst wurden durch Analyse, Schmelzpunkt, Misch-Schmelzpunkt bzw. Siedepunkt, Brechungsindex und ihre Farbreaktion bei der Einwirkung von Chlor<sup>9)</sup> identifiziert.

2. Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid oder mit Natriumborhydrid: Die Reduktion von ätherischen Lösungen der „Blauen Flüssigkeiten“ oder der reinen x-Chlor-x-nitroso-Verbindungen mit Lithiumaluminiumhydrid liefert unter Entfärbung des Reaktionsgemisches nach der Aufarbeitung die Oxime in Ausbeuten von 41–72% d. Theorie. Daneben finden sich im Falle des 1-Chlor-1-nitroso-cyclohexans kleinere Mengen des entsprechenden N-Alkylhydroxylamins (9% d. Th.).

Mit besseren Ausbeuten an Oxim (50–78%), aber präparativ etwas schwieriger und langsamer, läßt sich dagegen die Reduktion mit Natriumborhydrid in Äthanol-Wasser-Gemisch ausführen.

3. Photochemische Reduktion: Die Maxima der Lichtabsorption im Sichtbaren der von uns untersuchten geminalen Chlor-nitroso-Verbindungen liegen bei 650–680 m $\mu$ <sup>10)</sup> (Abbild. 1).

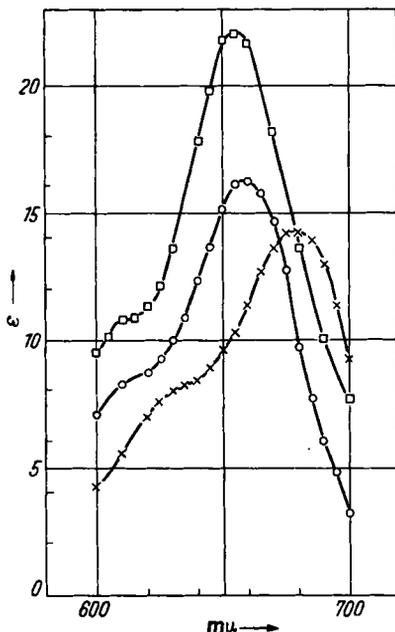
Unter der Einwirkung von Licht dieses Wellenbereiches (oder am Tageslicht) und unter Luftausschluß<sup>11)</sup> verfärben sich, wie z. Tl. schon bekannt<sup>10)</sup>, die Lösungen der „Blauen Flüssigkeiten“ oder der reinen x-Chlor-x-nitroso-Verbindungen sehr rasch unter Entwicklung von Chlorwasserstoff und Abscheidung eines braunschwarzen Harzes, das sauer reagiert. Da in der Literatur

<sup>9)</sup> Vergl. Fußn. 2.

<sup>10)</sup> Vergl. hierzu S. Mitchell u. S. C. Carson, J. chem. Soc. [London] 1936, 1005; S. Mitchell u. J. Cameron, J. chem. Soc. [London] 1938, 1964; S. Mitchell, K. Schwarzwald u. G. K. Simpson, J. chem. Soc. [London] 1941, 602; D. Ll. Hammick u. M. W. Lister, J. chem. Soc. [London] 1937, 489 (die Autoren geben für 1-Chlor-1-nitroso-cyclohexan bei  $\lambda_{\text{max}} = 655 \text{ m}\mu$   $\epsilon_{\text{max}} = 17.7$  an; für ihre Messung verwandten sie ein nach H. Rheinboldt hergestelltes Präparat). Vergl. auch G. Kortüm, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 47, 55 [1941].

<sup>11)</sup> Bei Luftzutritt erfolgt teilweise Oxydation zu den x-Chlor-x-nitro-Verbindungen, vergl. H. Rheinboldt u. M. Dewald, Liebigs Ann. Chem. 455, 300 [1927]; D. Ll. Hammick u. M. W. Lister, s. Fußn. 10).

nur spärliche Angaben über die entstehenden Reaktionsprodukte und keine Angaben über die Ausbeuten vorhanden sind, haben wir diese photochemische Reaktion einer erneuten Prüfung unterzogen. Es gelang uns, aus dem Harz kleine Mengen (8–20%) der entsprechenden Oxime zu gewinnen.



Abbild. 1. Lichtabsorption im Sichtbaren von

- I □-□-□ ( $\lambda_{\max}$  655 m $\mu$ ,  $\epsilon_{\max}$  = 22.0) in Cyclohexan,
- II ○-○-○ ( $\lambda_{\max}$  660 m $\mu$ ,  $\epsilon_{\max}$  = 16.2) in Äthanol,
- III x-x-x ( $\lambda_{\max}$  680 m $\mu$ ,  $\epsilon_{\max}$  = 14.2) in Äthanol  
(Zeiss-Spektralphotometer)

Der in nachstehender Tafel gegebene Vergleich der nach den verschiedenen Reduktionsverfahren aus den x-Chlor-x-nitroso-Verbindungen erhaltenen Oximausbeuten, zeigt die Überlegenheit der katalytischen Reduktion.

Reduktion von x-Chlor-x-nitroso-Verbindungen nach verschiedenen Verfahren

x-Chlor-x-nitroso-Verbindung	Oxim-Ausbeuten in %			
	katalyt. Redukt.	LiAlH <sub>4</sub>	NaBH <sub>4</sub>	rotes Licht
1-Chlor-1-nitroso-cyclohexan (I) . . . . .	86 83	42 41	61 49	10 8
4-Chlor-4-nitroso-n-heptan (II) . . . . .	73 70	73 71	78 70	21 18
1-Chlor-1-nitroso-2-methyl-cyclohexan (III) <sup>12)</sup> . . . . .	75 72	66 60	68 56	14 16

<sup>12)</sup> Über die Bildung des Isomeren-Gemisches von x-Chlor-x-nitroso-methylcyclohexan bei der Einwirkung von Chlor, Stickstoffmonoxyd und UV-Licht auf Methylcyclohexan berichten wir demnächst in anderem Zusammenhang.

Die bei der Reduktion der „Blauen Flüssigkeiten“ nach den verschiedenen Verfahren erhältlichen Ausbeuten sind kursiv gedruckt<sup>13)</sup>; die anderen Zahlen bedeuten die Ausbeuten aus einheitlichem Ausgangsmaterial.

Der Vergleich der mit unseren „Blauen Flüssigkeiten“ erhaltenen Ergebnisse mit den an einheitlichen *x*-Chlor-*x*-nitroso-Verbindungen gewonnenen zeigt, daß die in den „Blauen Flüssigkeiten“ noch enthaltenen stickstofffreien Nebenprodukte die Reaktionen praktisch nicht stören. Nur bei der Reduktion der „Blauen Flüssigkeiten“ mit Natriumborhydrid wird die Ausbeute erheblich erniedrigt. Diese Übereinstimmung im reaktiven Verhalten spricht ebenfalls für die von uns angenommene Konstitution der gefärbten Komponenten der „Blauen Flüssigkeiten“ als geminale Chlor-nitroso-Verbindungen.

Wie unsere Untersuchungen zeigen, erfolgt die Reduktion des 1-Chlor-1-nitroso-cyclohexans zum Cyclohexanonoxim am besten auf katalytischem Wege. Zur Reduktion des Chlor-nitroso-*n*-heptans und des Chlor-nitroso-methylcyclohexans sind neben der katalytischen Reduktion auch Lithiumaluminiumhydrid und Natriumborhydrid geeignet. Aus präparativen Gründen wird man jedoch derzeit der katalytischen Hydrierung mit Platinoxid in Essigester den Vorzug geben. Dem photochemischen Reduktionsverfahren kommt präparativ keine Bedeutung zu.

Auch mit anderen reduzierenden Agenzien reagieren die *x*-Chlor-*x*-nitroso-Verbindungen rasch unter Entfärbung, z. B. mit Natriumthiosulfat in wäßrig-alkoholischer Lösung bei gelindem Erwärmen sowie mit Zink in Eisessig. Weitere Untersuchungen sind im Gange.

Unsere Arbeiten erfreuten sich der Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemie. Hrn. Prof. Dr. W. Hüchel danken wir für die Gastfreundschaft in seinem Institut.

### Beschreibung der Versuche

Die sog. „Blauen Flüssigkeiten“, deren farbige Komponenten *x*-Chlor-*x*-nitroso-Verbindungen sind, werden in der von den beiden Erstgenannten von uns in der I. Mitteilung\*) beschriebenen Weise hergestellt. Im folgenden werden die Umwandlungen dieser „Blauen Flüssigkeiten“ jeweils im Anschluß an die entsprechenden Reaktionen der reinen *x*-Chlor-*x*-nitroso-Verbindungen beschrieben. Der Gehalt der „Blauen Flüssigkeiten“ an *x*-Chlor-*x*-nitroso-Verbindungen wird, wie schon früher beschrieben\*), photometrisch bestimmt. Die in den „Blauen Flüssigkeiten“ enthaltenen chlorierten Kohlenwasserstoffe\*) lassen sich auf Grund ihres niedrigeren Siedebereichs jeweils vor den Umwandlungsprodukten der Chlor-nitroso-Verbindungen abdestillieren. Die Brechungsindices der bei der Reduktion der „Blauen Flüssigkeiten“ erhaltenen Oxime liegen im Falle der Heptanon-(*x*)-oxime etwas höher, bei den Methylcyclohexanon-(*x*)-oximen etwas niedriger als die des einheitlichen Heptanon-(4)-oxims bzw. des 2-Methyl-cyclohexanon-(1)-oxims. Diese Abweichungen der Brechungsindices sind vermutlich darauf zurückzuführen, daß es sich bei den Reduktionsprodukten der „Blauen Flüssigkeiten“ um Gemische stellungsisomerer Oxime handelt, während man bei der Reduktion der einheitlichen Chlor-nitroso-Verbindungen die entsprechenden einheitlichen Oxime erhält.

#### 1. Darstellung und Reduktion von 1-Chlor-1-nitroso-cyclohexan (I)

a) Darstellung von I: 30.00 g Cyclohexanonoxim werden in 200 cm trockenem Äther gelöst und in diese Lösung unter Rühren und Lichtausschluß solange Chlor eingeleitet, bis der anfangs ausgefallene Niederschlag völlig in Lösung gegangen ist, und das

<sup>13)</sup> Bei den „Blauen Flüssigkeiten“ handelt es sich um Gemische von *x*-Chlor-*x*-nitroso-Verbindungen und chlorierten Kohlenwasserstoffen, wobei außer im Falle des 1-Chlor-1-nitroso-cyclohexans stellungsisomere geminale Chlornitroso-Verbindungen vorliegen.

blau gefärbte Reaktionsgemisch einen Stich ins Grüne bekommt. Danach schüttelt man die Lösung unter anfänglicher Kühlung mehrmals mit  $2n\text{NaOH}$  aus, trocknet mit Natriumsulfat, destilliert das Lösungsmittel ab und fraktioniert den Rückstand. Nach einem geringen Vorlauf von etwa 2 g geht der Rest bei genau  $51^{\circ}/12$  Torr über. Blaue, stechend riechende, zu Tränen reizende Flüssigkeit;  $n_D^{20}$  1.4629. Ausb. 32.50 g (83% d.Th.).

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{ONCl}$  (147.6) Ber. Cl 24.03 Gef. Cl 23.7

Das UR-Spektrum der auf diese Weise gewonnenen Verbindung ist identisch mit dem einer nach H. Rheinboldt<sup>14)</sup> aus dem Oxim mit Nitrosylchlorid hergestellten Verbindung (NO-Bande bei  $6.37\ \mu$ ). Auch die Oxydation mit Salpetersäure nach H. Rheinboldt<sup>14)</sup> führt zu identischen Produkten.

b) Katalytische Reduktion von I: 10.14 g (0.069 Mol) I werden in 30 ccm Essigester gelöst und in Anwesenheit von 70 mg Platinoxid hydriert. Sobald nach etwa 45 Min. die ursprünglich blaue Lösung farblos geworden ist – entsprechend einer Aufnahme von 0.07 Mol (= 1.75 l) Wasserstoff – wird die Hydrierung abgebrochen. Das ausgefallene farblose Cyclohexanonoxim-hydrochlorid (Schmp.  $94^{\circ}$ ) wird abfiltriert und die Mutterlauge völlig eingedampft. Das hierbei zurückbleibende Hydrochlorid wird mit dem durch Filtrieren gewonnenen vereinigt, in wenig verd. Salzsäure gelöst und durch nochmaliges Filtrieren vom Katalysator befreit. Das Filtrat wird mit  $2n\text{NaOH}$  neutralisiert; dabei scheiden sich etwa 6 g Cyclohexanonoxim ab, die abgesaugt werden. Aus der Mutterlauge läßt sich durch mehrmaliges Ausäthern und Abdestillieren der getrockneten Äther-Auszüge eine weitere Menge Oxim gewinnen.

Gesamtausb. an getrocknetem Cyclohexanonoxim 6.71 g (86% d.Th.). Schmp.  $86$  bis  $87^{\circ}$ ; nach einmaligem Umkristallisieren aus Petroläther Schmp.  $89$ – $90^{\circ}$ . Mit auf anderem Wege hergestelltem Cyclohexanonoxim erfolgt keine Schmp.-Erniedrigung. Der Oxim-Test mit Chlor<sup>15)</sup> ist positiv.

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ON}$  (113.1) Ber. N 12.38 Gef. N 12.2

4.50 g „Blaue Flüssigkeit“ (2.40 g = 0.016 Mol I) werden in 20 ccm Essigester gelöst und mit Platinoxid als Katalysator hydriert. Das Hydrochlorid scheidet sich hierbei nicht ab. Nach Aufnahme von 0.016 Mol Wasserstoff wird vom Katalysator abfiltriert, die nunmehr farblose Lösung mit Wasser versetzt, neutralisiert und ausgeäthert. Nach Abdestillieren des Äthers und des Essigesters werden aus dem Rückstand durch Destillation 1.53 g (83% d.Th.) Cyclohexanonoxim erhalten. Sdp.<sub>15</sub>  $100$ – $103^{\circ}$ ; Schmp.  $88$ – $89^{\circ}$ . Der Oxim-Test mit Chlor ist positiv. Mit einem Vergleichspräparat erfolgt keine Schmp.-Erniedrigung.

c) Reduktion von I mit Lithiumaluminiumhydrid: In eine Lösung von 3.07 g I in absol. Äther trägt man unter kräftigem Rühren und Eiskühlung solange in kleinen Anteilen Lithiumaluminiumhydrid ein, bis das Reaktionsgemisch farblos ist. Nach der Hydrolyse mit  $2n\text{H}_2\text{SO}_4$  und annähernder Neutralisation ( $p_{\text{H}}$  3–5) wird die wäsr. Phase 5 mal ausgeäthert, die vereinigten äther. Lösungen mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Als Rückstand bleibt eine rosa gefärbte Kristallmasse, die auf Ton abgepreßt wird; Schmp.  $83$ – $84^{\circ}$ , einmal aus Aceton umkristallisiert Schmp.  $87$ – $88^{\circ}$ . Mit Cyclohexanonoxim erfolgt keine Schmp.-Erniedrigung. Ausb. 1.00 g (42% d.Th.). Der Oxim-Test ist positiv.

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ON}$  (113.1) Ber. N 12.38 Gef. N 12.5

Nunmehr wird die ursprünglich wäsr. Phase alkalisch gemacht, 5 mal ausgeäthert, der Äther mit Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert. Die zurückbleibende faserige, feuchte, nach Ammoniak und Fischen riechende Kristallmasse wird auf Ton abgepreßt; Schmp.  $131$ – $132^{\circ}$ . Eine Mischprobe mit *N*-Cyclohexyl-hydroxylamin<sup>16)</sup> zeigt keine Schmp.-Erniedrigung. Ausb. 0.220 g (9% d.Th.).

$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{ON}$  (115.1) Ber. C 62.55 H 11.37 N 12.16 Gef. C 62.3 H 11.2 N 12.2

<sup>14)</sup> H. Rheinboldt u. M. Dewald, Liebigs Ann. Chem. **455**, 313 [1927].

<sup>15)</sup> Vergl. Fußn. 2.

<sup>16)</sup> G. Vavon u. A. L. Berton, Bull. Soc. chim. France [4] **37**, 301 [1925].

5.00 g „Blaue Flüssigkeit“ (2.42 g I enthaltend) werden wie oben mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert und aufgearbeitet. Dabei werden erhalten:

0.75 g Cyclohexanonoxim (41% d.Th.) vom Schmp. 83–86° (nach der Destillation Schmp. 88–90°). Die Mischprobe zeigt keine Schmp.-Erniedrigung. Der Oxim-Test mit Chlor ist positiv.

0.15 g *N*-Cyclohexyl-hydroxylamin (8% d.Th.) vom Schmp. 134° (aus Petroläther). Mit einer Vergleichssubstanz erfolgt keine Schmp.-Erniedrigung.

d) Reduktion von I mit Natriumborhydrid: 2.00 g I werden in 20 ccm Äthanol und 10 ccm dest. Wasser gelöst. In diese Lösung trägt man unter Eiskühlung und Rühren in kleinen Anteilen Natriumborhydrid ein, bis die Lösung entfärbt ist. Das neutral reagierende Reaktionsgemisch wird schwach angesäuert ( $p_{\text{H}} \sim 4$ ) und erschöpfend ausgeäthert. Nach Trocknen mit Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers hinterbleibt eine farblose Kristallmasse, die auf Ton abgepreßt, bei 83–85° schmilzt. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Petroläther: Schmp. 89–90°. Mit Cyclohexanonoxim erfolgt keine Schmp.-Erniedrigung. Der Oxim-Test mit Chlor ist positiv. Ausb. 0.94 g (61% d.Th.).

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ON}$  (113.1) Ber. N 12.38 Gef. N 12.3

Die ursprüngliche wäbr. Phase wird nunmehr alkalisch gemacht und mehrfach ausgeäthert. Nach Trocknen und Abdestillieren des Äthers und Abpressen der blaßgelben Kristalle auf Ton erhält man 0.17 g (11% d.Th.) *N*-Cyclohexyl-hydroxylamin vom Schmp. 124–128° (nach einmaligem Umkristallisieren aus Äthanol Schmp. 131–132°). Mit auf anderem Wege hergestelltem *N*-Cyclohexyl-hydroxylamin erfolgt keine Schmp.-Erniedrigung.

Aus 4.00 g „Blauer Flüssigkeit“ (1.94 g I enthaltend) werden bei der entsprechend ausgeführten Reduktion mit Natriumborhydrid 0.73 g Cyclohexanonoxim (49% d.Th.) vom Schmp. 89–91° erhalten. (Oxim-Test positiv, keine Schmp.-Erniedrigung.) *N*-Cyclohexyl-hydroxylamin läßt sich nicht nachweisen.

e) Bestrahlung von I mit Sonnenlicht: 4.00 g I werden in 70 ccm Cyclohexan gelöst und unter Luftausschluß dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt. Dabei erfolgt unter Abscheidung eines dunklen Öles sehr rasch eine Verfärbung der Lösung; gleichzeitig entwickelt sich ein Gas, das durch Geruch, saure Reaktion und Bildung von Ammoniumchlorid-Nebeln mit konz. Ammoniak-Lösung als Chlorwasserstoff identifiziert wird. Nach Entfärbung des Lösungsmittels wird dieses abgossen, der ölig-harzige Rückstand in 2*n*NaOH gelöst und neutralisiert, wobei sich ein dunkles Harz abscheidet<sup>17)</sup>. Man unterwirft die neutralisierte Lösung samt ausgeschiedenem Harz einer Wasserdampfdestillation und äthert das Destillat aus. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleiben 0.31 g (10% d.Th.) Cyclohexanonoxim vom Schmp. 87–89° (einmal aus Petroläther umkristallisiert: Schmp. 89–90°). Mit auf anderem Wege gewonnenem Cyclohexanonoxim erfolgt keine Schmp.-Erniedrigung. Der Oxim-Test mit Chlor ist positiv.

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ON}$  (113.1) Ber. N 12.38 H 9.79 Gef. N 12.3 H 9.9

7.00 g „Blaue Flüssigkeit“ (enthaltend 3.75 g I) werden in 200 ccm Cyclohexan gelöst und dem Sonnenlicht ausgesetzt. Es wird, wie oben beschrieben, aufgearbeitet. Ausb. 0.23 g Cyclohexanonoxim (8% d.Th.). Schmp. 86–88° (einmal aus Petroläther umkristallisiert: Schmp. 89–90°). Oxim-Test mit Chlor ist positiv. Mit authent. Cyclohexanonoxim keine Schmp.-Erniedrigung.

## 2. Darstellung und Reduktion von 4-Chlor-4-nitroso-*n*-heptan (II)

a) Darstellung von II: In eine Lösung von 12.00 g *n*-Heptanon-(4)-oxim<sup>18)</sup> (Butyronoxim) in 150 ccm Äther wird unter Rühren und Lichtausschluß solange trockenes Chlor eingeleitet, bis das sich anfangs abscheidende farblose Öl völlig in Lösung gegangen ist, und das blau gefärbte Reaktionsgemisch sich zu verfärben beginnt. Nun wird

<sup>17)</sup> D. Ll. Hammick u. M. W. Lister (J. chem. Soc. [London] 1937, 489) konnten bei dieser Reaktion nur Harze isolieren.

<sup>18)</sup> V. Meyer u. A. Warrington, Ber. dtsch. chem. Ges. 20, 502 [1887].

aufgearbeitet, wie bei der Darstellung von I beschrieben. Bei der Destillation geht nach einem Vorlauf von etwa 0.3 g die Hauptmenge bei Sdp.<sub>15</sub> 56–58° über. Blaue Flüssigkeit von unangenehmem Geruch; reizt zu Tränen.  $n_D^{20}$  1.4321; Ausb. 12.55 g II (82% d.Th.).

$C_7H_{14}ONCl$  (163.6) Ber. N 8.56 Cl 21.65 Gef. N 8.3 Cl 21.9

Das UR-Spektrum des auf diese Weise gewonnenen Stoffes ist identisch mit dem einer nach H. Rheinboldt<sup>19)</sup> aus Butyronoxim mit Nitrosylchlorid hergestellten Verbindung (NO-Bande 6.37  $\mu$ ). Auch die Oxydation mit Salpetersäure<sup>19)</sup> führt zu identischen Produkten.

b) Katalytische Reduktion von II: 5.05 g (0.031 Mol) II werden in 30 ccm Essigsäureäthylester gelöst und mit Platinoxid als Katalysator hydriert. Nach 30 Min., in denen 0.031 Mol Wasserstoff absorbiert werden, kommt die Reaktion zum Stillstand. Die Lösung entfärbt sich unter gleichzeitiger Erwärmung von 25° auf 50°, ohne daß sich aber das gebildete Oxim-hydrochlorid abscheidet. Die Reaktionslösung wird vom Katalysator abfiltriert, das Lösungsmittel bei Zimmertemperatur i. Vak. abgezogen, das zurückbleibende gelbliche, viscose Öl in Wasser gelöst (saure Reaktion) und mit 2nNaOH neutralisiert. Die sich dabei abscheidende Flüssigkeit wird in Äther aufgenommen, die Mutterlauge noch 3 mal nachgeäthert, die vereinigten Ätherlösungen getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand geht – abgesehen von etwa 5 Tropfen Vorlauf – bei Sdp.<sub>13</sub> 89–91° vollständig über;  $n_D^{20}$  1.4481 (Vergleichspräparat:  $n_D^{20}$  1.4482). Ausb. 2.95 g (73% d.Th.) an *n*-Heptanon-(4)-oxim. Der Oxim-Test mit Chlor ist positiv.

$C_7H_{16}ON$  (129.1) Ber. N 10.84 Gef. N 10.5

5.50 g „Blaue Flüssigkeit“ (photometrisch bestimmter Gehalt 2.24 g = 0.014 Mol an *x*-Chlor-*x*-nitroso-*n*-heptan) werden in Essigester mit Platinoxid als Katalysator hydriert. Die Wasserstoffabsorption kommt nach Aufnahme von 0.014 Mol H<sub>2</sub> zum Stillstand. Es wird, wie oben beschrieben, aufgearbeitet. Die Fraktion vom Sdp.<sub>15</sub> 92 bis 95° ( $n_D^{20}$  1.4498) erweist sich nach Analyse und Oxim-Test als ein Gemisch der isomeren Heptanon-(*x*)-oxime. Ausb. 1.24 g (70% d.Th.).

$C_7H_{16}ON$  (129.1) Ber. N 10.84 Gef. N 10.7

c) Reduktion von II mit Lithiumaluminiumhydrid: Zu 5.25 g II, in Äther gelöst, wird unter Rühren und Kühlen solange Lithiumaluminiumhydrid eingetragen, bis die Lösung entfärbt ist. Das Reaktionsgemisch wird mit 2nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hydrolysiert, mit 2nNaOH neutralisiert und ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers werden aus dem Rückstand durch Destillation 3.05 g (73% d.Th.) Heptanon-(4)-oxim erhalten. Sdp.<sub>16</sub> 93–95°;  $n_D^{20}$  1.4482. Der Oxim-Test mit Chlor ist positiv.

$C_7H_{16}ON$  (129.1) Ber. N 10.84 Gef. N 11.0

Aus der mit Natronlauge bis zur schwach alkal. Reaktion versetzten ursprünglichen wäßr. Lösung kann kein *N*-Heptyl-hydroxylamin-(4) isoliert werden.

3.45 g „Blaue Flüssigkeit“ (1.70 g *x*-Chlor-*x*-nitroso-heptan) werden, wie oben beschrieben, mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert. Ausb. 0.95 g (71% d.Th.) Heptanon-(*x*)-oxim; Sdp.<sub>12</sub> 87–89°;  $n_D^{20}$  1.4502. Oxim-Test positiv.

$C_7H_{16}ON$  (129.1) Ber. N 10.84 Gef. N 11.1

d) Reduktion von II mit Natriumborhydrid: 2.00 g II werden in Äthanol + Wasser gelöst und unter Rühren und Kühlen solange mit Natriumborhydrid behandelt, bis das Reaktionsgemisch farblos ist. Nach Zugabe von Wasser wird die neutral reagierende Lösung ausgeäthert; Äther und Alkohol werden abdestilliert. Das zurückbleibende Wasser wird von einem blaßgelben Öl abgetrennt, dieses Öl in Äther aufgenommen und die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Durch Destillation werden hieraus 1.25 g Heptanon-(4)-oxim erhalten (78% d.Th.). Sdp.<sub>14</sub> 90–92°;  $n_D^{20}$  1.4488. Eine Lösung der Substanz in Cyclohexan wird durch Chlor blau gefärbt.

$C_7H_{16}ON$  (129.1) Ber. N 10.84 Gef. N 10.9

*N*-Heptyl-hydroxylamin-(4) läßt sich nicht nachweisen.

<sup>19)</sup> H. Rheinboldt u. M. Dewald, Liebigs Ann. Chem. 455, 306 [1927].

4.00 g „Blaue Flüssigkeit“ (1.98 g *x*-Chlor-*x*-nitroso-heptan) werden wie oben mit Natriumborhydrid reduziert. Nach analogem Aufarbeiten werden 1.10 g (70% d.Th.) Heptanon-(*x*)-oxim erhalten. Sdp.<sub>15</sub> 92–94°;  $n_D^{20}$  1.4510. Der Oxim-Test mit Chlor ist positiv.

$C_7H_{15}ON$  (129.1) Ber. N 10.84 Gef. N 10.9

e) Bestrahlung von II mit Sonnenlicht: 4.70 g II, in 70 ccm *n*-Heptan gelöst, werden unter Luftausschluß dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt. Dabei scheidet sich, ohne daß sich die Lösung dabei trübt, ein gelbbraunes Öl ab; gleichzeitig wird Chlorwasserstoff frei. Nach einigen Stunden ist die Lösung entfärbt. Das Lösungsmittel wird abgessogen, das gelbbraune Öl in Wasser gelöst (saure Reaktion), mit 2*n* NaOH neutralisiert und mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wird das Lösungsmittel abdestilliert. Aus dem Rückstand erhält man durch Destillation 0.80 g (21% d.Th.) *n*-Heptanon-(4)-oxim. Sdp.<sub>15</sub> 93–94°;  $n_D^{20}$  1.4482. Eine Lösung der Flüssigkeit in Cyclohexan färbt sich bei der Einwirkung von Chlor blau.

$C_7H_{15}ON$  (129.1) Ber. N 10.84 Gef. N 10.6

Aus 3.55 g „Blauer Flüssigkeit“ (enthaltend 1.71 g *x*-Chlor-*x*-nitroso-*n*-heptan) werden nach der Bestrahlung mit einer 200-Watt-Lampe 0.25 g (18% d.Th.) Heptanon-(*x*)-oxim erhalten. Sdp.<sub>15</sub> 89–94°;  $n_D^{20}$  1.4508. Der Oxim-Test mit Chlor ist positiv.

$C_7H_{15}ON$  (129.1) Ber. N 10.84 Gef. N 10.7

### 3. Darstellung und Reduktion von 1-Chlor-1-nitroso-2-methyl-cyclohexan (III)

a) Darstellung von III: 20.00 g 2-Methyl-cyclohexanon-(1)-oxim<sup>20</sup> werden in 250 ccm Äther gelöst. In diese Lösung leitet man unter Rühren und Lichtausschluß solange trockenes Chlor ein, bis der anfänglich ausgefallene farblose Niederschlag völlig in Lösung gegangen ist, und das blaue Reaktionsgemisch mißfarben wird. Danach wird wie üblich aufgearbeitet. Beim Fraktionieren des Rückstandes erhält man nach einem geringen Vorlauf (etwa 10 Tropfen) 22.20 g einer bei 63–64.5°/15 Torr siedenden blauen Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, die die Nasenschleimhäute und Tränenröhren reizt;  $n_D^{20}$  1.4649. Die neue, bisher unbekannte Verbindung ist nach der Elementaranalyse, den UR-Spektren (NO-Bande bei 6.40  $\mu$ )<sup>21</sup>) und den unten beschriebenen chemischen Reaktionen als 1-Chlor-1-nitroso-2-methyl-cyclohexan (III) anzusprechen. Ausb. 87% d.Th.

$C_7H_{12}ONCl$  (161.6) Ber. N 8.66 Cl 21.93

Gef. N 8.5 Cl 21.2 Mol.-Gew. 154 (in Benzol)

b) Oxydation von III zu 1-Chlor-1-nitro-2-methyl-cyclohexan: 4.10 g III werden in Eisessig gelöst und mit 8.0 ccm konz. Salpetersäure solange auf dem Wasserbad erwärmt, bis die Lösung entfärbt ist. Das Reaktionsgemisch wird mit Wasser zersetzt, die untere Schicht abgetrennt, mit Calciumchlorid getrocknet und destilliert. Sdp.<sub>14</sub> 96–98°;  $n_D^{20}$  1.4804. Ausb. 2.10 g (47% d.Th.) 1-Chlor-1-nitro-2-methyl-cyclohexan.

Die bisher unbekannte Verbindung riecht campherartig, ist farblos und erstarrt unterhalb 10° kristallin.

$C_7H_{12}O_2NCl$  (177.6) Ber. N 7.88 Gef. N 7.7 Mol.-Gew. 172 (in Benzol)

<sup>20</sup>) Die Darstellung erfolgt, entsprechend den Angaben von K. v. Auwers u. Mitarbb. (Liebigs Ann. Chem. 441, 63 [1925]) in stark alkal. Medium aus 1 Mol Keton, 1.5 Mol Hydroxylamin-hydrochlorid und 5 Mol KOH in Äthanol durch 1stdg. Kochen unter Rückfluß mit einer Ausbeute von 72% d.Th. Das erhaltene, zunächst flüssige Oxim (Sdp. 91 bis 93°,  $n_D^{20}$  1.4932) erstarrt im Gegensatz zu den Angaben der Autoren bei Zimmertemperatur zu Nadeln vom Schmp. 40–42°.

<sup>21</sup>) W. Lüttke (Angew. Chem. 66, 159 [1954]) gibt 6.43  $\mu$  an für die NO-Bande; J. Jander u. R. N. Haszeldine (J. chem. Soc. [London] 1954, 915) geben bei  $CF_3NO$  6.25  $\mu$  an. Bei den von uns untersuchten geminalen Chlornitroso-Verbindungen liegt die NO-Bande einheitlich bei 6.37–6.40  $\mu$ .

c) Katalytische Hydrierung von III: 6.45 g (0.040 Mol) III, in 30 ccm Essigsäureäthylester gelöst, werden mit Platinoxid als Katalysator hydriert. Nach 40 Min. und Aufnahme von 0.041 Mol Wasserstoff kommt die Absorption zum Stillstand. Gleichzeitig hat sich die Lösung unter Erwärmung von 23° auf 40° entfärbt. Das gebildete Oxim-hydrochlorid – das gelegentlich schon während der Reaktion, meist aber erst danach ausfällt – wird scharf abgesaugt und die Mutterlauge i. Vak. bei Zimmertemperatur abgezogen. Die vereinigten Mengen Oxim-hydrochlorid werden in Wasser gelöst (saure Reaktion), die Lösung vom Katalysator abfiltriert, neutralisiert und ausgeäthert. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man 3.80 g 2-Methyl-cyclohexanon-(1)-oxim. Sdp.<sub>0.8</sub> 69–70°;  $n_D^{20}$  1.4935 (Vergleichspräparat:  $n_D^{20}$  1.4932); Schmp. 41.5–42.5°. Die viscosa und ganz allmählich kristallisierende Flüssigkeit gibt einen positiven Oxim-Test mit Chlor. Die Mischprobe mit einem auf anderem Wege hergestellten Oxim zeigt keine Schmp.-Erniedrigung. Ausb. 75% d. Theorie.

$C_7H_{13}ON$  (127.2) Ber. N 11.01 Gef. N 11.1

5.61 g „Blaue Flüssigkeit“<sup>22)</sup> (2.70 g = 0.017 Mol x-Chlor-x-nitroso-methylcyclohexan) werden in Essigester mit Platinoxid als Katalysator hydriert. Nach Aufnahme von 0.017 Mol Wasserstoff wird vom Katalysator abfiltriert, die farblose Lösung mit Wasser versetzt, neutralisiert und ausgeäthert. Nach Abdestillieren des Äthers und des Essigesters, werden aus dem Rückstand durch Destillation 1.54 g Methylcyclohexanon-(x)-oxim erhalten. Sdp.<sub>3</sub> 92–94°;  $n_D^{20}$  1.4918. Ausb. 72% d. Theorie. Der Oxim-Test mit Chlor ist positiv.

$C_7H_{13}ON$  (127.2) Ber. N 11.01 Gef. N 11.3

d) Reduktion von III mit Lithiumaluminiumhydrid: In eine Lösung von 5.03 g III in Äther wird unter Rühren und Kühlen solange Lithiumaluminiumhydrid eingetragen, bis die Lösung entfärbt ist. Nach der Hydrolyse mit 2n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird das Reaktionsgemisch mit 2n NaOH neutralisiert und ausgeäthert. Nach Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man durch weitere Destillation 2.60 g 2-Methylcyclohexanon-(1)-oxim. Sdp.<sub>3</sub> 83–85°;  $n_D^{20}$  1.4938. Ausb. 66% d. Theorie. Der Oxim-Test mit Chlor ist positiv.

$C_7H_{13}ON$  (127.2) Ber. N 11.01 Gef. N 11.1

Aus der ursprünglichen wäbr. Lösung kann nach dem Versetzen mit Natronlauge bis zur alkal. Reaktion kein N-[2-Methyl-cyclohexyl]-hydroxylamin-(1) erhalten werden.

4.28 g „Blaue Flüssigkeit“ (1.57 g x-Chlor-x-nitroso-methylcyclohexan) werden, wie oben beschrieben, in äther. Lösung mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert. Nach analogem Aufarbeiten werden 0.74 g (60% d.Th.) Methylcyclohexanon-(x)-oxim erhalten. Sdp.<sub>2</sub> 86°;  $n_D^{20}$  1.4922. Der Oxim-Test mit Chlor ist positiv.

$C_7H_{13}ON$  (127.2) Ber. N 11.01 Gef. N 10.9

e) Reduktion von III mit Natriumborhydrid: Eine Lösung von 3.00 g III in Äthanol + Wasser wird unter Rühren und Kühlen bis zur Entfärbung mit Natriumborhydrid versetzt. Das neutral reagierende Reaktionsgemisch wird ausgeäthert; Äther und Alkohol werden abdestilliert. Das zurückbleibende Wasser trennt man von einem gelblichen Öl ab, nimmt dieses in Äther auf, trocknet mit Natriumsulfat und unterwirft es nach Abziehen des Äthers der Vakuumdestillation. Auf diese Weise erhält man 1.60 g (68% d.Th.) 2-Methyl-cyclohexanon-(1)-oxim. Sdp.<sub>2.5</sub> 83–84°;  $n_D^{20}$  1.4932. Eine Probe der Verbindung, in Cyclohexan gelöst, färbt sich mit Chlor blau.

$C_7H_{13}ON$  (127.2) Ber. N 11.01 Gef. N 10.8

N-[2-Methyl-cyclohexyl]-hydroxylamin-(1) konnte nicht isoliert werden.

8.00 g „Blaue Flüssigkeit“ (3.33 g x-Chlor-x-nitroso-methylcyclohexan) werden wie oben mit Natriumborhydrid reduziert. Nach analogem Aufarbeiten werden 1.45 g (56% d.Th.) Methyl-cyclohexanon-(x)-oxim erhalten. Sdp.<sub>0.8</sub> 75–76°;  $n_D^{20}$  1.4920. Der Oxim-Test mit Chlor ist positiv.

$C_7H_{13}ON$  (127.2) Ber. N 11.01 Gef. N 10.7

<sup>22)</sup> Über die Darstellung dieser „Blauen Flüssigkeiten“ berichten wir in anderem Zusammenhang in einer späteren Mitteilung.

f) Bestrahlung von III mit Sonnenlicht: Eine Lösung von 5.20 g III in 80 cm Äther wird unter Luftausschluß solange dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt, bis die blaue Färbung völlig verschwunden und der Äther nur noch schwach braun gefärbt ist. Dabei scheidet sich unter Trübung der Lösung und Freiwerden von Chlorwasserstoff ein schwarzbraunes Harz ab. Dieses wird nach Abgießen des Äthers in verd. Salzsäure gelöst und neutralisiert. Die sich hierbei abscheidende ölig-harzige Masse wird in Chloroform aufgenommen und die wäßr. Phase nochmals mit Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Chloroform-Lösungen werden mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man aus dem schwarzen, viscosen Rückstand durch Destillation 0.57 g 2-Methyl-cyclohexanon-(1)-oxim. Sdp.<sub>0.9</sub> 70–71°;  $n_D^{20}$  1.4935; Schmp. 42–43°. Ausb. 14% d. Theorie. Der Oxim-Test mit Chlor ist positiv; mit einem Vergleichspräparat erfolgt keine Schmp.-Erniedrigung.

$C_7H_{13}ON$  (127.2) Ber. N 11.01 Gef. N 11.2

8.00 g „Blaue Flüssigkeit“ (3.19 g x-Chlor-x-nitroso-methyl-cyclohexan) werden in 100 cm Methylecyclohexan gelöst und unter Luftausschluß mit direktem Sonnenlicht bestrahlt. Nach Entfärbung der Lösung wird diese vom entstandenen Harz abdekantiert, das Harz in mäßig verd. Salzsäure gelöst, neutralisiert und ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels werden aus dem braunen Rückstand durch Destillation 0.40 g (16% d.Th.) Methylecyclohexanon-(x)-oxim erhalten. Sdp.<sub>0.5</sub> 74 bis 76°;  $n_D^{20}$  1.4917.

Eine Probe der Substanz färbt sich beim Einleiten von Chlor in ihre Lösung in Cyclohexan blau.

$C_7H_{13}ON$  (127.2) Ber. N 11.01 Gef. N 10.8

### 232. Hans Brockmann und Günter Schmidt-Kastner: Resistomycin, II. Mitteil.\*); XXIV. Mitteil. über Antibiotica aus Actinomyceten\*\*)

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen]

(Eingegangen am 26. Juli 1954)

Aus dem Mycel von *Streptomyces resistomycificus* ließ sich ein gelbes, in Wasser schwer lösliches, gegen Alkali und Säure ungewöhnlich widerstandsfähiges Antibioticum, das Resistomycin,  $C_{23}H_{18}O_6$ , isolieren, über dessen Untersuchung berichtet wird.

Die üblichen Testverfahren zur Auffindung antibiotischer *Actinomyces*-Stämme setzen voraus, daß die im Mycel gebildeten Antibiotica in ausreichender Menge in das Kulturmedium übergehen. Ist das nicht der Fall, weil das Antibioticum im Mycel zu fest verankert<sup>1)</sup> oder in Wasser zu wenig löslich ist, so zeigt der betreffende Stamm im Plattentest oder bei der Prüfung seiner Nährlösung geringe oder keine Wirksamkeit. Bei einer auf rein praktische Ziele ausgerichteten Suche nach medizinisch brauchbaren Antibiotica, bei denen eine gewisse Wasserlöslichkeit erwünscht ist, mag es berechtigt sein, solche Stämme unbeachtet zu lassen; nicht aber, wenn man die antibiotische Wirksamkeit lediglich als Leitfaden benutzt, um unbekannte Inhaltsstoffe

\*) I. vorläufige Mitteil.: H. Brockmann u. G. Schmidt-Kastner, Naturwissenschaften 38, 479 [1951].

\*\*) XXIII. Mitteil.: H. Brockmann u. H. Gröne, Chem. Ber. 87, 1036 [1954].

<sup>1)</sup> So ist z.B. ein Teil des roten Antibioticums Rhodomycin so fest im Mycel gebunden, daß er erst nach Einwirkung von Salzsäure mit Aceton extrahierbar wird.