

EUGEN MÜLLER und GERD SCHMID

Über Nitrosoverbindungen, XI¹⁾**Notiz über die Einwirkung von Nitrosylchlorid und Stickstoffmonoxyd auf Cyclohexan in Gegenwart von UV-Licht**

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 11. Dezember 1958)

Im Gegensatz zur Einwirkung von reinem Nitrosylchlorid auf Cyclohexan unter dem Einfluß von UV-Licht bildet sich bei Anwendung eines Gasgemisches, das NOCl und NO im Verhältnis 2:6 enthält, nur Bis-[nitroso-cyclohexan] und kein Cyclohexanon-oxim.

Eine soeben erschienene Arbeit von L. G. DONARUMA²⁾ über die photochemische Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Cyclohexan veranlaßt uns, über unsere eigenen Erfahrungen auf diesem Gebiete zu berichten.

Bei der Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Cyclohexan in Gegenwart von UV-Licht wurde bisher immer nur die Bildung von Cyclohexanon-oxim, 1-Chlor-1-nitroso-cyclohexan und chlorierten Cyclohexanen beobachtet³⁾. Nimmt man als erstes Produkt bei der Nitrosylchloridreaktion die Bildung von Nitrosocyclohexan an, so sollte dieses als Bis-[nitroso-cyclohexan] unter geeigneten Bedingungen auffindbar sein. Diese Bis-Nitrosoverbindungen lagern sich, wie H. METZGER und E. MÜLLER⁴⁾ zeigen konnten, unter dem Einfluß von Chlorwasserstoff und Licht sehr rasch in die zugehörigen Oxime um. Läßt man aber ein Gemisch von Stickstoffmonoxyd und Chlor im Volumenverhältnis 8:1 unter gleichzeitiger Bestrahlung mit einer UV-Lampe auf Cyclohexan einwirken, so gelingt es nach E. MÜLLER und H. METZGER⁵⁾, Bis-[nitroso-cyclohexan] in guten Ausbeuten zu erhalten. Es liegt nun nahe, dieses zur Bildung der Bis-Nitrosoverbindungen günstige Verhältnis von Stickstoffmonoxyd und Chlor auch auf die Reaktionen mit Nitrosylchlorid zu übertragen, d. h. mit anderen Worten, Nitrosylchlorid und Stickstoffmonoxyd im Verhältnis 2:6 auf Cyclohexan einwirken zu lassen. Führt man einen solchen Versuch unter den üblichen Bedingungen durch, so erhält man in der Tat in Ausbeuten über 40% (berechnet auf eingesetztes NOCl) reines Bis-[nitroso-cyclohexan]. Als Nebenprodukte findet man Cyclohexylnitrit, Cyclohexylnitrat, Nitrocyclohexan (spektroskopisch nachgewiesen), chloriertes Cyclohexan sowie sehr geringe Mengen von 1-Chlor-1-nitroso-cyclohexan. Die Bildung von Cyclohexanon-oxim läßt sich nicht feststellen.

Ändert man die Begasungsverhältnisse, so entstehen, wie aus der nachfolgenden Tabelle ersichtlich ist, bei Anwesenheit größerer Mengen Stickstoffmonoxyd infolge seiner Reaktion mit gebildetem Nitrosocyclohexan mehr oder weniger reichliche Mengen von Cyclohexyl-

¹⁾ X. Mittel.: E. MÜLLER und U. HEUSCHKEL, Chem. Ber. **92**, 71 [1959].

²⁾ L. G. DONARUMA, J. org. Chemistry **23**, 1338 [1958].

³⁾ E. V. LYNN, J. Amer. chem. Soc. **41**, 368 [1919]; E. V. LYNN und O. HILTON, ebenda **44**, 645 [1922]; E. V. LYNN und H. L. ARKLEY, ebenda **45**, 1045 [1923]; ferner E. V. LYNN und H. A. SHOEMAKER, J. Amer. pharmac. Assoc. **15**, 174 [1926]; E. V. LYNN und F. A. LEE, ebenda **16**, 309 [1927]; M. N. NAYLOR und A. W. ANDERSON, J. org. Chemistry **18**, 115 [1953]; Y. ITO, Bull. chem. Soc. Japan **29**, 227 [1956]; V. MARTELLO, G. LEMETRE, G. CAPRARA und U. GIOLITTI, Chim. e Ind. [Milano] **36**, 932 [1956].

⁴⁾ H. METZGER und E. MÜLLER, Chem. Ber. **90**, 1185 [1957].

⁵⁾ E. MÜLLER und H. METZGER, Chem. Ber. **88**, 165 [1955].

nitrit, Cyclohexylnitrat und Nitrocyclohexan⁶⁾, chlorierte Cyclohexane, etwa 1% Chlornitrosoverbindung, aber kein Oxim. Verringert man die zugesetzte Menge NO, dann bilden sich neben der Bis-Nitrosoverbindung etwas mehr Chlornitrosoverbindung (etwa 6%), geringere Mengen Cyclohexylnitrit, Cyclohexylnitrat sowie Nitrocyclohexan und merkliche Mengen Oxim (etwa 2.5%).

Begasung von Cyclohexan mit NOCl und NO in Gegenwart von UV-Licht

Cyclohexan in ccm	Vol.-Ver- hältnis NOCl: NO	Durchsatz/Stde. in Liter		Versuchs- dauer in Stunden	°C	Ausbeute in %			
		NOCl	NO			Bis- [nitroso- cyclo- hexan]	Oxim	1-Chlor- 1-nitroso- cyclo- hexan	Cyclohexyl- nitrit und -nitrat und Nitrocyclo- hexan
750	2:10	0.36	1.80	2.5	16-17	35	—	ca. 1	15
750	2:6	0.36	1.08	2	15-17	41	—	2	ca. 1
750	2:5	0.34	0.85	2	16-17	36	2	8	2
750	2:4	0.34	0.68	2.5	14-15	33	2.6	6	Spuren
750*)	2:6	0.07	0.21	12	15-17	29	—	2	20

*) Geänderte Versuchsbedingungen (s. Text).

Aus diesen Versuchen kann man schließen, daß zur Bildung der Bis-Nitrosoverbindung des Cyclohexans in erster Linie eine ausreichende Menge von Stickstoffmonoxyd anwesend sein muß. Dies wird erhärtet durch den folgenden Versuch: Begast man unter Bestrahlung mit UV-Licht das Cyclohexan mit Nitrosylchlorid und Stickstoffmonoxyd im Verhältnis 2:6, aber mit einer auf 1/6 bzw. 1/10 gegenüber den üblichen Versuchen verringerten Durchströmungsgeschwindigkeit der Gase⁷⁾ und ohne mechanisches Rühren, dann entsteht wieder als Hauptprodukt Bis-[nitroso-cyclohexan], ferner Cyclohexylnitrit, Cyclohexylnitrat, aber keine Chlornitrosoverbindung und vor allem keine Spur an Oxim. Dieser sehr langsam (innerhalb von 12 Stdn.) durchgeführte Versuch zeigt, daß ein bloßes mechanisches Entfernen des während der Reaktion gebildeten Chlorwasserstoffs zur Verhinderung der Umlagerung der Nitrosoverbindung in das Oxim zur Erklärung des unterschiedlichen Verhaltens der mit Nitrosylchlorid bzw. der mit dem Gasgemisch von Stickstoffmonoxyd und Chlor ausgeführten photochemischen Reaktionen nicht ausreichend ist, wie DONARUMA meint.

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sowie dem FONDS DER CHEMIE, insbesondere Herrn Prof. Dr. O. BAYER, für die Unterstützung unserer Arbeiten. Auch der Direktion der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK, Ludwigshafen a. Rh., insbesondere Herrn Prof. Dr. C. WÜRSTER und Herrn Dr. STEINHOFER schulden wir Dank.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

A. *Apparatives*: Die Begasungsapparatur besteht aus einem 1-l-Rundkolben, der mit einem Ablaufhahn, einem Hals mit einem Durchmesser von 5 cm, in den die Tauchlampe mit Kühlmantel eingesetzt wird, 2 Hülsenschliffen NS 29 und einem Hülsenschliff NS 14.5 versehen ist. In den Hülsenschliff NS 14.5 wird ein Thermometer eingeführt, die beiden Hülsenschliffe NS 29 nehmen eine KPG-Hülse mit seitlich angesetztem Gasableitungsrohr und ein Glasrohr mit angeschmolzener Glasfritte G 2 auf.

⁶⁾ Zum Reaktionsmechanismus siehe L. G. DONARUMA, J. org. Chemistry **22**, 635 [1957].

⁷⁾ Z. B. 0.30 l Chlor und 2.55 l NO pro Stde., siehe H. METZGER und E. MÜLLER, VI. Mitteil.: Über Nitrosoverbindungen, Chem. Ber. **90**, 1179 [1957].

Das für die Reaktion benötigte *Nitrosylchlorid* wurde aus Nitrosylschwefelsäure und Natriumchlorid hergestellt. Zur Entfernung von Chlorwasserstoff wurde 2–3 Stdn. unter Rückfluß gekocht und dann über einen Kühler, der auf -5° gekühlt wurde, in ein Schlenk-Rohr destilliert⁸⁾. Man hält das Nitrosylchlorid in einem Kälte-Thermostaten bei -6.5° . Stickstoffmonoxyd wird in einer Kippchen Apparat aus reinem stangenförmigem Natriumnitrit (E. Merck, Darmstadt) und 4 n H_2SO_4 entwickelt und dann über einen Druckregler und eine mit konz. Schwefelsäure gefüllte Schraubenwaschflasche einer Gasdosierpumpe (Firma LEWA, Leonberg) zugeführt. Eine zweite Gasdosierpumpe zieht gasförmiges Nitrosylchlorid aus dem bei konstanter Temperatur gehaltenen Schlenk-Rohr ab und drückt es nach Vermischung mit dem Stickstoffmonoxyd in die Begasungsapparatur. Die Gaspumpen wurden bei unseren Druckverhältnissen geeicht.

B. *Methodik*: Die mit einem schwarzen Karton abgeschirmte Begasungsapparatur wird mit 750 ccm reinem *Cyclohexan* (n_D^{20} 1.4262) gefüllt und während $\frac{1}{2}$ Stde. unter sehr starkem Rühren ein kräftiger Strom von reinem Stickstoff durchgeleitet. Die übrige Anlage wird 1 Stde. mit einem durch die Gasdosierpumpen eingestellten Gemisch von 0.36 l/Stde. *Nitrosylchlorid* und 1.08 l/Stde. *Stickstoffmonoxyd* gespült. Danach wird die Verbindung mit der Begasungsapparatur hergestellt und die Tauchlampe eingeschaltet. Nach 2 Stdn. (Näh. s.Tab.) wird die Reaktion abgebrochen, 30 Min. Stickstoff durchgeleitet, das Reaktionsgemisch mit 2 n NaOH gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Die Ausbeute an *1-Chlor-1-nitrosocyclohexan* läßt sich photometrisch zu 2% d. Th. (bezogen auf eingesetztes NOCl) bestimmen. Aus dem nach Abdestillieren des Lösungsmittels bei vermindertem Druck zurückbleibenden grünen Kristallbrei gewinnt man durch Absaugen weißglänzende Blättchen, die nach dem Waschen mit kaltem Aceton und Abpressen fast farblos sind und bei $112-113^{\circ}$ schmelzen. Die Verbindung schmilzt nach einmaligem Umkristallisieren aus Aceton bei $115.5-116.5^{\circ}$. Sie gibt mit authent. *Bis-[nitroso-cyclohexan]* keine Schmelzpunktserniedrigung, färbt sich beim Schmelzen und beim Erhitzen in hochsiedenden Lösungsmitteln blaugrün und zeigt im IR-Spektrum die stärkste Bande bei $8.35 \mu^9$). Die Ausbeute an krist. *Bis-[nitroso-cyclohexan]* beträgt 1.3 g (41% d. Th.), bezogen auf eingesetztes Nitrosylchlorid. Der Rückstand besteht nach IR-spektroskopischen Untersuchungen aus einem Gemisch von Cyclohexylnitrit, Cyclohexylnitrat, Nitrocyclohexan und chlorierten Cyclohexanen. Die Menge der Nebenprodukte beträgt insgesamt etwa 0.05 g.

Im alkalischen Auszug des Reaktionsgemisches läßt sich kein Oxim nachweisen, auch der Oximtest ist negativ.

Die anderen in der Tab. wiedergegebenen Versuche wurden in gleicher Weise, nur mit dem geänderten Verhältnis der zur Begasung gelangenden Verbindungen ausgeführt.

⁸⁾ G. BRAUER, Handbuch der präp. anorg. Chemie, S. 387, F. Enke-Verlag, Stuttgart 1954.

⁹⁾ E. MÜLLER und H. METZGER, Chem. Ber. 88, 168 [1955].

© Verlag Chemie, GmbH. 1959

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Wilhelm Merz, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel. Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3 · Fernsprecher Sammelnummer 36 35 · Fernschreiber 04 65516 chemieverl wnh. Telegramm-Adresse: Chemieverlag Weinheimbergstr.

Gesetzt aus der Monotype-Times-Schrift; Druck: Buchdruckerei Dr. Alexander Krebs, Weinheim/Bergstr. Printed in Germany. Alle Rechte, auch die der Übersetzung sowie der photomechanischen Wiedergabe sind vorbehalten. — All rights reserved (including those of translations into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form, by photoprint, microfilm, or any other means, without written permission from the publishers. — Preis jährlich DM 190.— zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 16.—. Die Bezugsbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, Frankfurt/M., Haus der Chemie, Karlstraße 21, mitgeteilt. — Zahlungen an: Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr. — Postscheckkonten: Frankfurt a. M. Nr. 145314, Berlin-West Nr. 7430, Wien 108730, Zürich VIII 47055, Stockholm 74137. Banken: Dresdner Bank AG., Mannheim, P. 2, 10/13, Volksbank eGmbH., Deutsche Bank AG., Weinheim/Bergstr. — Abbestellungen nur bis spätestens 6 Wochen vor Ablauf des Kalenderjahres. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers.