

3. Frakt.: Schmp. 165–180°. Nur Camphenhydrat und Isoborneol (3.1 g).

Auch bei Verwendung von Aluminiumoxyd-Woelm-I konnten die Fluoride nicht unzersetzt eluiert werden. Chromatographie über Cellulosepulver, Merck 123, S + S, ergab die Fluoride ohne Trenneffekt unverändert zurück.

ALFRED DORNOW, HEINZ DIETRICH JORDAN und ARNO MÜLLER

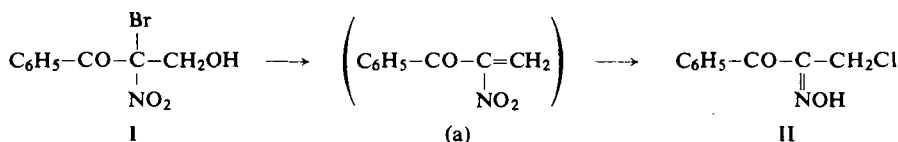
Über aliphatische Nitroverbindungen, XXI¹⁾

Die Darstellung von α -Chlor-oximen aus Nitroolefinen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover
(Eingegangen am 4. Juli 1960)

Nitroolefine ergeben bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid in Äther in Gegenwart von Chlorwasserstoff α -Chlor-oxime. Der Reaktionsmechanismus wird erörtert und eine zusammenfassende Deutung aller bekannten Umsetzungen von Nitroolefinen mit Zinn(II)-chlorid gegeben.

Kürzlich berichteten wir²⁾, daß bei der Reduktion von α -Brom- α -nitro- β -hydroxypropiofenon (I) mit Zinn(II)-chlorid in Methanol/Salzsäure unter bestimmten Bedingungen β -Chlor- α -isonitroso-propiofenon (II) zu erhalten ist:



Wir hatten angenommen, daß diese Verbindung auf dem Wege über das als solches nicht zugängliche Nitroolefin (a) gebildet wird. Andere einfache Nitroolefine ergaben bei der Umsetzung mit Zinn(II)-chlorid unter gleichen Bedingungen dagegen α -Methoxy-oxime³⁾.

Neue Aufschlüsse zu diesen Versuchsergebnissen waren erst zu gewinnen, wenn es gelingen würde, das abweichende Verhalten des hypothetischen Benzoyl-nitroäthylens (a) zu klären und auch andere Nitroolefine in α -Chlor-oxime überzuführen.

Die Verbindungsklasse der α -Chlor-oxime ist bisher wenig bearbeitet worden. Einige Vertreter konnten durch Umsetzung von α -Chlor-carbonylverbindungen mit Hydroxylamin erhalten werden⁴⁾. Der Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß die α -Chlor-aldehyde

1) XX. Mittel.: A. DORNOW und A. MÜLLER, Chem. Ber. 93, 41 [1960].

2) XVIII. Mittel.: A. DORNOW und A. MÜLLER, Chem. Ber. 93, 26 [1960].

3) XIX. Mittel.: A. DORNOW und A. MÜLLER, Chem. Ber. 93, 32 [1960].

4) a) R. SCHOLL und G. MATTHAIPOULOS, Ber. dtsh. chem. Ges. 29, 1550 [1896]; b) H. KORTEN und R. SCHOLL, ebenda 34, 1901 [1901]; c) W. MEISTER, ebenda 40, 3442 [1907]; d) H. BRINTZINGER und R. TITZMANN, Chem. Ber. 85, 344 [1952].

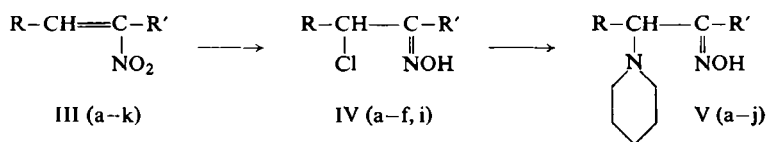
bzw. -ketone nicht immer leicht zugänglich sind und daß aus ihnen bei der Reaktion mit Hydroxylamin gleichzeitig Glyoxime entstehen können^{4a, 5)}.

Ein anderer, aber auch nur in einzelnen Fällen beschrittener Weg führt über die Anlagerung von Nitrosylchlorid an Olefine und die Isomerisierung der gebildeten Bisnitroschloride zu den α -Chlor-oximen⁶⁾. Ein präparativer Ausbau dieser Methode wird dadurch eingeschränkt, daß die Darstellung der benötigten Bisnitroschloride sehr von den jeweiligen Bedingungen und dem Ablauen von Nebenreaktionen abhängig ist, so daß bei einigen Olefinen die Addition von Nitrosylchlorid bis heute noch nicht gelang⁷⁾. Schließlich müßte auch für jedes Bisnitroschlorid die Möglichkeit der Isomerisierung zum α -Chlor-oxim neu geprüft werden.

In unserem Fall der Umsetzung von Nitroolefinen mit Zinn(II)-chlorid konnten bei Abwesenheit von Methanol im Reaktionsgemisch α -Chlor-oxime als Endprodukte erwartet werden, da die Bildung der α -Methoxy-oxime vermutlich — wie später erläutert wird — über diese Zwischenstufe erfolgt.

In der Tat erhielten wir bei der Reduktion der Nitroolefine (III) mit einer ätherischen Lösung von Zinn(II)-chlorid in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei -10 bis 0° die α -Chlor-oxime (IV) in glatter Reaktion und mit befriedigender Ausbeute.

Die α -Chlor-oxime wurden als Piperidinverbindungen charakterisiert.



- | | | | |
|---|------------------------------------|--|------------------------------------|
| a: R = CH ₃ , | R' = CH ₃ | g: R = C ₆ H ₅ , | R' = C ₂ H ₅ |
| b: R = H, | R' = C ₂ H ₅ | h: R = C ₆ H ₅ , | R' = H |
| c: R = CH ₃ ·CH ₂ ·CH ₂ , | R' = C ₂ H ₅ | i: R = CCl ₃ , | R' = CH ₃ |
| d: R = CH ₃ , | R' = H | j: R = CCl ₃ , | R' = H |
| e: R = (CH ₃ ·CH ₂) ₂ CH, | R' = H | k: R = CH ₃ , | R' = Cl |
| f: R = C ₆ H ₅ , | R' = CH ₃ | | |

IIIk lieferte nach Ersatz des Chloratoms gegen Wasserstoff über IVd die Piperidinverbindung Vd.

Nachdem es nun also durch die Wahl besonderer Reaktionsbedingungen gelungen war, Nitroolefine in α -Chlor-oxime umzuwandeln, stand die Klärung der Umsetzung von α -Brom- α -nitro- β -hydroxy-propiofenon (I) mit Zinn(II)-chlorid noch aus.

Das bei dieser Umsetzung angenommene Zwischenprodukt (a) besitzt im Gegensatz zu den anderen, ebenfalls in methanolischer Lösung reduzierten Nitroolefinen³⁾ eine endständige Doppelbindung.

Falls die unterschiedliche Reaktionsweise hierauf zurückzuführen war, mußten auch weitere Nitroolefine mit endständiger Doppelbindung bei der Umsetzung mit Zinn(II)-chlorid in methanolischer Lösung α -Chlor-oxime ergeben.

⁵⁾ a) C. SCHRAMM, Ber. dtsh. chem. Ges. **16**, 2183 [1883]; b) H. STRASSMANN, ebenda **22**, 419 [1889]; c) A. HANTZSCH und W. WILD, Liebigs Ann. Chem. **289**, 285 [1896]; vgl. auch R. BELCHER, W. HOYLE und T. S. WEST, J. chem. Soc. [London] **1958**, 2743.

⁶⁾ a) O. WALLACH, Liebigs Ann. Chem. **306**, 278 [1899]; b) J. SCHMIDT, Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 3727 [1902]; c) N. THORNE, J. chem. Soc. [London] **1956**, 2587, 4271.

⁷⁾ Literaturzusammenfassung über Bisnitroschloride: L. J. BECKHAM, W. A. FESSLER und M. A. KISE, Chem. Reviews **48**, 369 ff. [1951].

Am Beispiel des 2-Nitro-butens-(1) (III b) konnte gezeigt werden, daß die Verhältnisse mit diesen Überlegungen im Einklang stehen:

Bei dessen Reduktion bildete sich unter den Bedingungen, die früher bei der Darstellung der α -Methoxy-oxime angewendet wurden³⁾, das gleiche α -Chlor-oxim (IV b) wie bei der Behandlung mit Zinn(II)-chlorid in ätherischer Lösung. Demnach ist das eigentümliche Verhalten des Benzoyl-nitroäthylens (a) wohl durch die Lage der Doppelbindung verursacht, so daß sein Auftreten als Zwischenstufe der Reduktion von α -Brom- α -nitro- β -hydroxy-propiofenon (I) nun auch ohne seine Isolierung sehr wahrscheinlich gemacht ist.

Daß es sich bei den durch Reduktion von Nitroolefinen mit Zinn(II)-chlorid in Äther entstehenden Verbindungen wirklich um α -Chlor-oxime und nicht etwa um dimere Nitrosochloride handelt, geht aus folgenden Tatsachen hervor:

Die Lösungen zeigen beim Erwärmen keine Farbänderung nach Blau oder Grün, was bei Bisnitrosochloriden wegen der eintretenden Dissoziation zu erwarten wäre; die LIEBERMANN-Reaktion auf Nitrosogruppen, die z. B. bei dem Bis-[trimethyläthylen-nitrosochlorid] positiv war^{6b)}, blieb bei den neuen Stoffen aus. Für zwei der dargestellten α -Chlor-oxime (IV d und IV f) sind die ihnen entsprechenden Bisnitrosochloride in der Literatur beschrieben. Die physikalischen Eigenschaften stimmen in keinem Falle überein. Durch Einwirkung von Methanol wurde aus dem 1-Chlor-2-oximino-1-phenyl-propan (IV f) schon bei Raumtemperatur das bekannte α -Methoxy- α -phenyl-aceton-oxim³⁾ gewonnen. Weiterhin wurde die Oxim-OH-Gruppe am gleichen Beispiel durch Umsetzung mit Phenylisocyanat nachgewiesen. Die Struktur des entstandenen α -Chlor- α -phenyl-aceton-oxim-*O*-carbonsäure-anilids wurde durch Vergleich seines IR-Spektrums mit dem des α -Phenyl-aceton-oxim-*O*-carbonsäure-anilids gestützt (s. Versuchsteil).

Die Bildung der α -Chlor-oxime IV aus den Nitroolefinen III kann durch 1.4-Addition von Chlorwasserstoff und nachfolgende Reduktion der entstandenen Chlor-*aci*-Nitroverbindungen (b) erklärt werden. Die Reduktion von (halogenfreien) *aci*-Nitroverbindungen zu Oximen ist seit langem bekannt⁸⁾.



Die Anlagerung von Chlorwasserstoff an Nitroolefine wurde von R. L. HEATH und J. D. ROSE⁹⁾ untersucht. Sie erhielten in ätherischer Lösung 1.2-Dichlor-nitrosoverbindungen (VI) bzw. aus Nitroolefinen, bei denen $\text{R}' = \text{H}$ ist, 1.2-Dichlor-aldoxime, die durch augenblickliche Isomerisierung der Nitrosoverbindungen entstanden. Auch HEATH und ROSE nahmen primär eine 1.4-Addition von Chlorwasserstoff unter Bildung der Chlor-*aci*-Nitroverbindungen (b) an.

Würde nun auch bei unserer Reaktion die Chlorwasserstoffanlagerung über diese erste Stufe hinausgehen, so müßten schließlich die dabei entstehenden Verbindungen

⁸⁾ a) M. KONOWALOFF, C. 1899 I, 597; J. russ. physik.-chem. Ges. 30, 960 [1898].
b) J. v. BRAUN und O. KRUBER, Ber. dtsh. chem. Ges. 45, 394 [1912].

⁹⁾ J. chem. Soc. [London] 1947, 1485.

der Ausgangspunkt der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid sein. Das hätte zur Voraussetzung, daß das Chloratom, das sich am gleichen Kohlenstoffatom befindet wie die Nitroso- bzw. Oximgruppe, durch deren Einfluß so gelockert ist, daß es durch Wasserstoff ersetzt werden kann, (ähnlich wie bei der Reduktion des 1-Chlor-1-nitro-propens (IIIk), aus dem das gleiche α -Chlor-oxim gebildet wurde wie aus dem 1-Nitropropen (III d)). Anschließend würde dann die Isomerisierung der Nitrosoverbindung zum Oxim erfolgen.

Zur weiteren Klärung wurde das 2,3-Dichlor-2-nitroso-butan (VI, $R = R' = CH_3$) in ätherischer Lösung mit Zinn(II)-chlorid umgesetzt. Es wurde das 2-Chlor-3-oximino-butan (IVa) erhalten; die Reaktion verlief also in Übereinstimmung mit den eben erörterten Anschauungen.

Ein mit Benzhydroxamsäurechlorid unter gleichen Bedingungen durchgeführter Versuch zeigte dagegen, daß ein Chloratom, das sich am gleichen Kohlenstoffatom befindet wie eine Oximinogruppe, nicht durch Wasserstoff ersetzbar ist. Es wurde dabei nur unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewonnen. Die Bildung der α -Chloraldoxime läßt sich also nicht über die Zwischenstufe der Dichloroxime erklären, wenn man nicht annehmen will, daß die Eliminierung des Chloratoms vor deren Bildung aus den Dichlornitrosoverbindungen VI ($R' = H$) erfolgt.

Auf alle Fälle bietet die Voraussetzung, daß die α -Chlor-oxime gleich durch Reduktion des ersten Additionsproduktes von Chlorwasserstoff an die Nitroolefine (A) entstehen, eine einfache Deutung des Reaktionsverlaufes. Daß daneben die Bildung der Dichlornitrosoverbindungen und deren Umwandlung als Konkurrenzreaktion stattfinden kann, soll mit dieser Aussage in keiner Weise berührt werden.

Ausgehend von den eben entwickelten Vorstellungen können nun auch die früher beschriebenen Ergebnisse der Reduktion von Nitroolefinen mit Zinn(II)-chlorid³⁾ in ein gemeinsames Reaktionsschema eingeordnet werden.

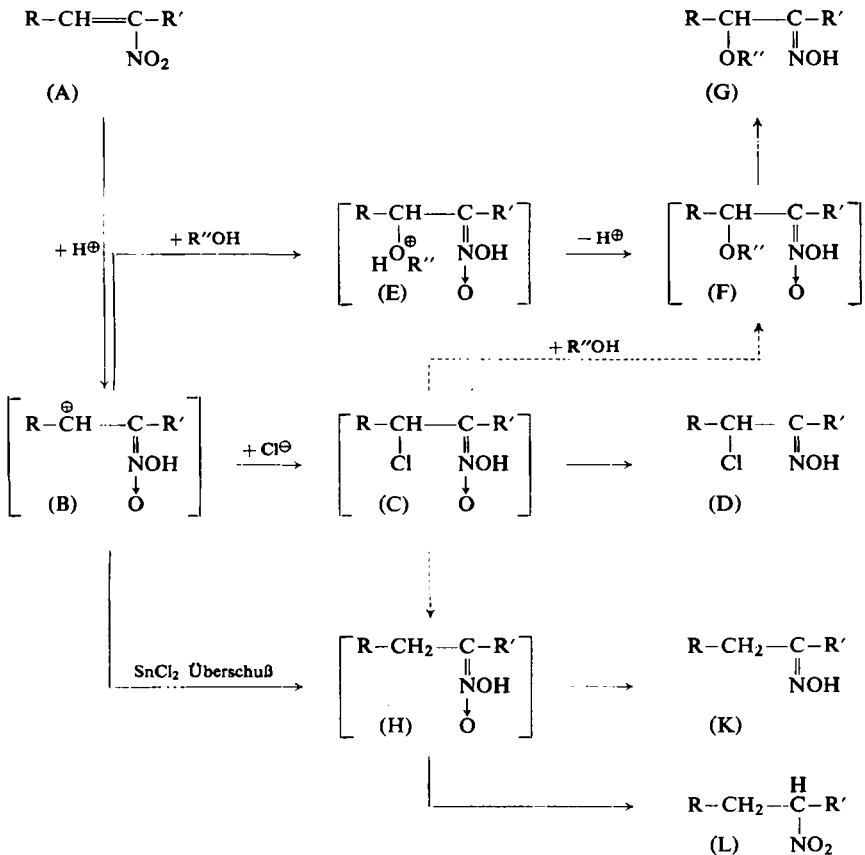
Nimmt man als Schlüsselpunkt die Chlor-*aci*-Nitroverbindungen (C) an, so läßt sich die Bildung der Alkoxy-oxime (G) durch Austausch des Chlors gegen die Alkoxygruppe und Reduktion der dabei auftretenden *aci*-Nitroverbindung (F) zum Oxim erklären. Auch die α -Chlor-oxime selbst können ja mit Methanol in α -Methoxy-oxime umgewandelt werden.

Durch überschüssiges Reduktionsmittel würde das Chlor der Verbindung (C) durch Wasserstoff in alkoholischer Lösung ersetzt und dann die *aci*-Nitroform (H) entweder zum Oxim (K) reduziert oder in die gegenüber dem Reduktionsmittel beständige Nitroverbindung (L) umgelagert werden, die ebenfalls isoliert wurde.

Das Reaktionsschema wird noch einheitlicher, wenn man von dem Umweg über die Chlor-*aci*-Nitroverbindung (C) für die Entstehung der Alkoxy-oxime (G), unsubstituierten Oxime (K) und Nitroverbindungen (L) absieht, denn die 1,4-Addition an das Nitroolefin verläuft vermutlich stufenweise. Durch Anlagerung eines Protons an ein Sauerstoffatom der Nitrogruppe wird sich zunächst das Carbenium-Ion (B) bilden, dessen Absättigung zu den Zwischenstufen C, F und H führt.

Einen Sonderfall stellen die Nitroolefine dar, die eine endständige Doppelbindung besitzen.

Bei deren Reduktion mit Zinn(II)-chlorid bildet sich ja auch in Gegenwart eines großen Überschusses an Methanol nicht das α -Methoxy-oxim, sondern das α -Chlor-oxim, das auch bei der Umsetzung in ätherischer Lösung gewonnen werden kann.



Hier ist also das Chloratom in der *aci*-Nitroverbindung (C) so fest gebunden, daß kein Austausch mit Methanol erfolgt; oder anders formuliert: An das Carbenium-Ion (B) lagert sich demnach sehr viel schneller Cl^\ominus an als der Alkoholrest.

Abgesehen von der beabsichtigten Klärung des Verhaltens der Nitroolefine gegen Zinn(II)-chlorid dürfte unsere neue Darstellungsmethode für α -Chlor-oxime auch in präparativer Hinsicht von Interesse sein.

Über einige Umsetzungen dieser nun leicht zugänglichen Verbindungen werden wir demnächst berichten.

Dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der α -Chlor-oxime (IV) und ihrer Umsetzungsprodukte mit Piperidin (V)

Die Lösung der Nitroolefine (III) in ungetrocknetem Äther, der je Mol. Nitroolefin 1.5 Moll. Chlorwasserstoff enthielt, wurde unter kräftigem Rühren und Kühlung im Eis/Kochsalz-Bad mit einer ätherischen, chlorwasserstoffhaltigen Lösung von Zinn(II)-chlorid im Laufe mehrerer Stdn. tropfenweise versetzt. Auf 1 Mol. Nitroolefin wurden dabei jeweils 1.3—1.4 Moll. Zinn(II)-chlorid angewendet.

Die Lösung des Reduktionsmittels wurde in folgender Weise hergestellt: Die berechnete Menge krist. Zinn(II)-chlorid-dihydrat wurde mehrere Tage im Vakuumexsikkator über konz. Schwefelsäure oder P_2O_5 vorgetrocknet, wobei das Salz etwa 40% seines Wassergehaltes verlor. Das erhaltene Produkt wurde dann in ungetrocknetem Äther, der je Mol. Zinn(II)-chlorid ca. 1.5 Moll. Chlorwasserstoff enthielt, gelöst. Nach beendeter Zugabe der Zinn(II)-chlorid-Lösung wurde in der Regel noch 2 Stdn. weitergerührt, dann die Mischung mit Wasser durchgeschüttelt, die abgetrennte Ätherschicht zur Entfernung überschüss. Reduktionsmittels dreimal mit verd. Salzsäure, einmal mit Weinsäurelösung, anschließend fünfmal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der nach dem Abdampfen des Äthers verbliebene Rückstand ergab nach Destillation oder Umkristallisation die reinen α -Chlor-oxime.

Bei leicht zersetzlichen α -Chlor-oximen, die dieser Endreinigung nicht zugänglich waren, wurde die erhaltene ätherische Lösung direkt zur Gewinnung der *Piperidinoverbindungen V* benutzt. Diese ließen sich ganz allgemein nach folgender Arbeitsweise bequem darstellen:

Die äther. Lösung des betreffenden α -Chlor-oxims wurde unter kräftigem Rühren und Kühlen mit Eiswasser tropfenweise mit einer Lösung überschüss. Piperidins in absol. Äther versetzt, nach beendeter Zugabe noch 1 Stde. weitergerührt, das abgeschiedene Piperidinhydrochlorid mit Wasser in Lösung gebracht und die abgetrennte äther. Schicht über Natriumsulfat getrocknet. Der nach dem Abdampfen des Äthers verbliebene Rückstand ergab nach der Umkristallisation bzw. der Destillation die erwarteten Verbindungen V.

1. *2-Chlor-3-oximino-butan (IVa)*

a) Aus *2-Nitro-buten-(2)*: 50.5 g (0.5 Mol) *2-Nitro-buten-(2)* (IIIa)¹⁰ und 27 g Chlorwasserstoff in 250 ccm Äther. Innerhalb von 4 Stdn. reduziert mit 157 g (0.7 Mol) Zinn(II)-chlorid und 40 g Chlorwasserstoff in 750 ccm Äther. Sdp.₁₁ 79°. Ausb. 29 g (48% d. Th.).

C_4H_8ClNO (121.6) Ber. C 39.51 H 6.63 N 11.56 Gef. C 39.43 H 6.81 N 11.83

b) Aus *2.3-Dichlor-2-nitroso-butan*: 17 g *2.3-Dichlor-2-nitroso-butan*⁹⁾ wurden in 100 ccm Äther gelöst. Dieser tiefblauen Lösung ließ man innerhalb einer Stde. unter Kühlung im Eis/Kochsalz-Bad und kräftigem Rühren eine aus 35 g Zinn(II)-chlorid, 10 g Chlorwasserstoff und 175 ccm Äther in der oben beschriebenen Weise bereitete Reduktionslösung zutropfen. Nach 45 Min. war die blaue Farbe der Lösung verschwunden. Die Mischung wurde noch 4 Stdn. weitergerührt und aufgearbeitet, wie in der allgemeinen Vorschrift angegeben. Ausb. 8 g (60% d. Th.) *IVa* vom Sdp.₁₃ 80°.

2. *2-Oximino-3-piperidino-butan (Va)*: 6 g *IVa* in 50 ccm absol. Äther, umgesetzt mit 15 ccm *Piperidin* in 100 ccm absol. Äther, ergaben in fast quantitativer Ausb. *Va* vom Schmp. 83° (Petroläther).

$C_9H_{18}N_2O$ (170.3) Ber. C 63.47 H 10.65 N 16.45 Gef. C 63.55 H 10.67 N 16.68

Das nach 1 b) erhaltene α -Chlor-oxim lieferte ein Umsetzungsprodukt mit Piperidin, das sich nach Schmp. und Misch-Schmp. als identisch mit *Va* erwies.

¹⁰⁾ A. LAMBERT, C. W. SCAIFE und A. E. WILDER-SMITH, J. chem. Soc. [London] 1947, 1477.

3. 1-Chlor-2-oximino-butan (IVb)

a) *Reduktion in methanolischer Lösung*: Die Lösung von 15.1 g (0.15 Mol) 2-Nitro-buten-(1) (III b)¹¹⁾ in 30 ccm Methanol wurde im Laufe von 1½ Stdn. unter Rühren und Kühlen mit einer Lösung von 35 g (0.155 Mol) Zinn(II)-chlorid in 20 ccm Methanol und 20 ccm konz. Salzsäure tropfenweise versetzt. Dann wurde die Mischung noch 1 Stde. unter Kühlen und 1 Stde. bei Raumtemperatur weitergerührt, anschließend mit Wasser verdünnt und das dabei ausgeschiedene Öl ausgeäthert. Die äther. Lösung wurde wie üblich aufgearbeitet. Sie hinterließ einen Rückstand, der i. Vak. fraktioniert wurde. IVb destillierte bei 85°/13 Torr. Ausb. 4.5 g (25% d. Th.).

C₄H₈ClNO (121.6) Ber. C 39.51 H 6.63 N 11.56 Gef. C 39.79 H 6.64 N 11.54

b) *Reduktion in ätherischer Lösung*: 15.1 g (0.15 Mol) IIIb und 8 g Chlorwasserstoff in 150 ccm Äther wurden innerhalb von 2 Stdn. mit einer Lösung aus 45 g (0.2 Mol) Zinn(II)-chlorid und 12 g Chlorwasserstoff in 220 ccm Äther reduziert.

4. 2-Oximino-1-piperidino-butan (Vb): Die äther. Lösung aus Versuch 3b) wurde mit 30 g Piperidin in 100 ccm absol. Äther umgesetzt. Ausb. 10.5 g Vb (41% d. Th.). Schmp. 71–72° (Petroläther).

C₉H₁₈N₂O (170.3) Ber. C 63.47 H 10.65 N 16.45 Gef. C 63.63 H 10.84 N 16.43

5. 4-Chlor-3-oximino-heptan (IVc): 71.5 g (0.5 Mol) 3-Nitro-hepten-(3) (IIIc)¹¹⁾, gelöst in 350 ccm Äther, der 27 g Chlorwasserstoff enthielt. Umgesetzt innerhalb von 4 Stdn. mit einer Lösung von 157 g (0.7 Mol) Zinn(II)-chlorid und 40 g Chlorwasserstoff in 750 ccm Äther. Sdp._{0.3} 75–76°. Ausb. 25 g (31% d. Th.).

C₇H₁₄ClNO (163.7) Ber. C 51.36 H 8.62 N 8.55 Gef. C 51.08 H 8.83 N 8.82

6. 3-Oximino-4-piperidino-heptan (Vc): Aus 8 g IVc und 30 g Piperidin in 100 ccm Äther. Sdp._{0.7} 117–119°. Ausb. 6 g (58% d. Th.).

C₁₂H₂₄N₂O (212.3) Ber. C 67.88 H 11.39 N 13.20 Gef. C 68.03 H 11.50 N 13.18

7. α-Chlor-propionaldoxim (IVd): Aus 17.4 g (0.2 Mol) 1-Nitro-propen (III d)¹²⁾ und 11 g Chlorwasserstoff in 140 ccm Äther. Innerhalb von 2 Stdn. wurde die Lösung von 61 g (0.27 Mol) Zinn(II)-chlorid, 16 g Chlorwasserstoff, 300 ccm Äther zugefügt. Die Hälfte der nach Entfernen des überschüss. Reduktionsmittels erhaltenen äther. Lösung wurde eingedampft und der Rückstand i. Vak. destilliert. Sdp.₁₁ 78–79°. Ausb. 4.5 g IVd (42% d. Th.).

Das erhaltene Produkt spaltete nach der Destillation in zunehmendem Maße Chlorwasserstoff ab. Außerdem schied sich Ammoniumchlorid aus. Eine Analyse war daher nicht durchführbar.

8. α-Piperidino-propionaldoxim (Vd): Die andere Hälfte der in Vers. 7. erhaltenen äther. Lösung von IVd wurde mit 15 g Piperidin in 50 ccm absol. Äther umgesetzt. Ausb. 4 g Vd (26% d. Th.), Schmp. 133–134° (aus Ligroin).

C₈H₁₆N₂O (156.2) Ber. C 61.51 H 10.33 N 17.94 Gef. C 61.54 H 10.52 N 18.19

9. *Reduktion von 1-Chlor-1-nitro-propen (IIIk)*: 12.1 g (0.1 Mol) IIIk¹²⁾ und 6 g Chlorwasserstoff in 120 ccm Äther wurden innerhalb von 2 Stdn. mit der Lösung aus 45 g (0.2 Mol) Zinn(II)-chlorid und 11 g Chlorwasserstoff in 200 ccm Äther versetzt. Die nach der Aufarbeitung erhaltene äther. Lösung wurde mit 30 g Piperidin in 100 ccm absol. Äther umgesetzt. Sie ergab so 5.6 g (36% d. Th.) Vd vom Schmp. 132–133°. Der Misch-Schmp. mit dem oben beschriebenen α-Piperidino-propionaldoxim zeigte keine Depression.

¹¹⁾ H. B. HASS, A. G. SUSIE und R. L. HEIDER, J. org. Chemistry 15, 8 [1950].

¹²⁾ E. SCHMIDT und G. RUTZ, Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 2142 [1928].

10. *2-Chlor-1-oximino-3-äthyl-pentan (IVe)*: 71.5 g (0.5 Mol) *1-Nitro-3-äthyl-pentan-(1)* (IIIe) (hergestellt nach der Arbeitsweise von H. B. HASS und Mitarbb.¹¹⁾ aus *1-Nitro-2-acetoxy-3-äthyl-pentan*¹⁰⁾; Sdp.₁₃ 64°) und 40 g *Chlorwasserstoff* in 750 ccm Äther wurden innerhalb von 4 Stdn. mit 157 g (0.7 Mol) krist. Zinn(II)-chlorid, 27 g Chlorwasserstoff, 350 ccm Äther reduziert. Ausb. 41 g (50% d. Th.) *IVe* vom Sdp._{0.2} 64°.

C₇H₁₄ClNO (163.7) Ber. C 51.36 H 8.62 N 8.55 Gef. C 51.24 H 8.78 N 8.62

11. *1-Oximino-2-piperidino-3-äthyl-pentan (Ve)*: Aus 10 g *IVe* in 50 ccm absol. Äther und 15 g *Piperidin* in 75 ccm absol. Äther. Ausb. 6 g (46% d. Th.) *Ve* vom Sdp._{0.3} 89°.

C₁₂H₂₄N₂O (212.3) Ber. C 67.88 H 11.39 N 13.20 Gef. C 67.42 H 11.21 N 13.39

12. *1-Chlor-2-oximino-1-phenyl-propan (IVf)*: 81.5 g (0.5 Mol) *2-Nitro-1-phenyl-propen* (III f)¹¹⁾, 27 g *Chlorwasserstoff*, 400 ccm Äther wurden innerhalb von 4 Stdn. mit der Lösung aus 157 g (0.7 Mol) Zinn(II)-chlorid, 40 g Chlorwasserstoff und 750 ccm Äther versetzt. Rohausb. 85 g (93% d. Th.). Nach dem Umkristallisieren Ausb. 56 g (61% d. Th.). Schmp. 87–89° (Petroläther), farblose Nadeln.

C₉H₁₀ClNO (183.6) Ber. C 58.89 H 5.49 N 7.63

Gef. C 58.70 H 5.65 N 7.89 Mol.-Gew. 194*)

*) durch Beobachtung des Misch-Schmp. mit Camphen bestimmt.

13. *2-Oximino-1-piperidino-1-phenyl-propan (Vf)*: Aus 2 g *IVf* in 10 ccm Äther und 5 g *Piperidin* in 30 ccm Äther. Ausb. 2.4 g (95% d. Th.) *Vf* vom Schmp. 115° (Benzol).

C₁₄H₂₀N₂O (232.3) Ber. C 72.37 H 8.68 N 12.07 Gef. C 72.54 H 8.66 N 12.04

14. *Reduktion von 2-Nitro-1-phenyl-buten-(1) (IIIg)*: Die Lösung von 88.5 g (0.5 Mol) *IIIg*¹¹⁾ in 450 ccm Äther, der 27 g *Chlorwasserstoff* enthielt, wurde im Laufe von 4 Stdn. mit 157 g (0.7 Mol) Zinn(II)-chlorid und 40 g Chlorwasserstoff, gelöst in 750 ccm Äther, versetzt. Zwei Drittel der erhaltenen äther. Lösung hinterließen beim Eindampfen 55 g (84% d. Th.) öliges *IVg*, das sich weder durch Umkristallisieren noch durch Destillation (Zers. bei 160° Badtemperatur/1.5 Torr) reinigen ließ.

15. *2-Oximino-1-piperidino-1-phenyl-butan (Vg)*: Das restliche Drittel der in Vers. 14. erhaltenen äther. Lösung ergab, mit 25 g *Piperidin* in 100 ccm Äther umgesetzt, 17 g (41% d. Th.) *Vg* vom Schmp. 96–97° (aus Methanol).

C₁₅H₂₂N₂O (246.3) Ber. C 73.14 H 9.00 N 11.37 Gef. C 73.26 H 8.88 N 11.34

16. *Reduktion von ω-Nitro-styrol (IIIh)*: 74.5 g (0.5 Mol) *IIIh*¹³⁾, 27 g *Chlorwasserstoff* in 450 ccm Äther wurden während 3 Stdn. mit der Lösung aus 157 g (0.7 Mol) Zinn(II)-chlorid, 40 g Chlorwasserstoff in 750 ccm Äther behandelt. Die Hälfte der nach der Aufarbeitung erhaltenen äther. Lösung wurde eingedunstet und der Rückstand versuchsweise in Stickstoffatmosphäre destilliert. Schon bei 2 Torr und 60° Badtemperatur trat stürmische Zersetzung ein, ohne daß ein Destillat übergegangen war.

17. *α-Piperidino-α-phenyl-acetaldoxim (Vh)*: Die andere Hälfte der äther. Lösung von *IVh* aus Vers. 16. ergab mit 30 g *Piperidin* in 150 ccm absol. Äther 16.5 g (30% d. Th.) *Vh* vom Schmp. 138–139° (aus Methanol).

C₁₃H₁₈N₂O (218.3) Ber. C 71.50 H 8.31 N 12.85 Gef. C 71.39 H 8.43 N 12.98

18. *1.1.1-Trichlor-3-nitro-buten-(2) (IIIi)*: Die Lösung von 82 g *1.1.1-Trichlor-3-nitro-butanol-(2)*¹⁴⁾ in 80 ccm Chloroform gab man tropfenweise unter Kühlen und kräftigem Rühren zu einer Suspension von 110 g Phosphorpentachlorid in 250 ccm Chloroform, rührte

¹³⁾ J. THIELE und S. HAECKEL, Liebigs Ann. Chem. **325**, 7 [1902].

¹⁴⁾ F. D. CHATTAWAY, J. G. N. DREWITT und G. D. PARKES, J. chem. Soc. [London] **1936**, 1294.

anschließend noch 2 Stdn. bei 40°, goß dann auf Eis, trennte die Chlorformschicht ab, wusch mehrfach mit Eiswasser und trocknete über Natriumsulfat. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der Rückstand i. Vak. fraktioniert. *IIIi* stellt eine leicht bewegliche, gelbliche Flüssigkeit von stechendem Geruch dar. Sdp.₁₂ 94°. Ausb. 60 g (80% d. Th.).

$C_4H_4Cl_3NO_2$ (204.5) Ber. C 23.49 H 1.98 N 6.85 Gef. C 23.45 H 2.11 N 6.79

19. *1.1.1.2-Tetrachlor-3-oximino-butan (IVi)*: 51 g (0.25 Mol) *IIIi* und 13 g Chlorwasserstoff in 250 ccm Äther wurden innerhalb von 2½ Stdn. mit 79 g (0.35 Mol) Zinn(II)-chlorid und 20 g Chlorwasserstoff in 375 ccm Äther versetzt. Die Hälfte der erhaltenen äther. Lösung wurde i. Vak. eingedampft, wobei ein zähflüssiges Rohprodukt zurückblieb. Ausb. 11.2 g (40% d. Th.). Durch Destillation wurde *IVi* als farbloses, zähflüssiges Öl vom Sdp._{0.9} 68° erhalten. Die Substanz begann nach kurzer Zeit sich zu zersetzen, worauf wohl der etwas zu hohe Analysenwert zurückzuführen ist.

$C_4H_5Cl_4NO$ (224.9) Ber. N 6.23 Gef. N 6.64

20. *1.1.1-Trichlor-3-oximino-2-piperidino-butan (Vi)*: Ein Fünftel der in Vers. 19. erhaltenen äther. Lösung wurde mit 15 g Piperidin in 75 ccm absol. Äther umgesetzt. Ausb. 4 g *Vi* (30% d. Th.) vom Sdp._{0.7} 83—85°. Auch diese Verbindung zeigte kurz nach der Destillation Zersetzungserscheinungen, wodurch das ungenaue Analyseergebnis bedingt sein wird.

$C_9H_{15}Cl_3N_2O$ (273.6) Ber. N 10.24 Gef. N 9.86

21. Reduktion von *3.3.3-Trichlor-1-nitro-propen (IIIj)*: 47.5 g (0.25 Mol) *IIIj*³⁾, 13 g Chlorwasserstoff, gelöst in 250 ccm Äther, wurden innerhalb von 4 Stdn. mit der Lösung von 79 g (0.35 Mol) Zinn(II)-chlorid, 20 g Chlorwasserstoff und 375 ccm Äther versetzt. Die Hälfte der schließlich erhaltenen äther. Lösung wurde eingedunstet, wobei 21 g rohes *IVj* (80% d. Th.) zurückblieben. Bei allen Versuchen der Destillation i. Vak. trat stürmische Zersetzung ein.

22. *1.1.1-Trichlor-3-oximino-2-piperidino-propan (Vj)*: Die andere Hälfte der in Vers. 21. erhaltenen äther. Lösung wurde mit 30 g Piperidin in 100 ccm Äther umgesetzt. Der ölige Rückstand wurde i. Vak. destilliert, wobei das Destillat sich verfestigte, das anschließend aus Petroläther umkristallisiert wurde. Ausb. 5.2 g (16% d. Th.), Schmp. 42—44°.

$C_8H_{13}Cl_3NO$ (259.6) Ber. N 10.79 Gef. N 10.65

Nach einigen Stdn. war auch diese Piperidinverbindung wieder zerfallen.

23. *α-Methoxy-α-phenyl-aceton-oxim*: Eine Lösung von 1.5 g *IVf* in 25 ccm Methanol wurde 4 Tage bei Raumtemperatur belassen, dann i. Vak. eingedampft und das zurückbleibende Öl durch Abkühlung zur Kristallisation gebracht. Ausb. 0.6 g (41% d. Th.). Schmp. 58° (Petroläther). Der Misch-Schmp. mit *α-Methoxy-α-phenyl-aceton-oxim*³⁾ zeigte keine Depression.

24. *α-Chlor-α-phenyl-aceton-oxim-O-carbonsäure-anilid*: Die Lösung von 1.8 g *IVf* in 10 ccm absol. Äther wurde mit 1.2 g Phenylisocyanat 2 Tage bei Raumtemperatur stehengelassen, dann eingedunstet und der krist. Rückstand aus Benzol/Petroläther umkristallisiert. Schmp. 110—112°. Ausb. 2.5 g (84% d. Th.).

$C_{16}H_{15}ClN_2O_2$ (302.8) Ber. N 9.25 Gef. N 9.25

IR-Spektrum: Hauptabsorptionsbanden: NH Amid I Amid II C=N
cm⁻¹: 3300 1735 1545 1640

25. *Phenylaceton-oxim-O-carbonsäure-anilid*: Aus der Lösung von 5 g Phenylaceton-oxim¹⁵⁾ in 50 ccm absol. Äther begannen sich auf Zusatz von 4 g Phenylisocyanat bei Raumtempe-

¹⁵⁾ P. W. NEBER und A. V. FRIEDOLSHEIM, Liebigs Ann. Chem. 449, 121 [1926]; vgl. auch A. KOLB, ebenda 291, 285 [1896].

ratur nach 30 Min. farblose Kristalle abzuschneiden, die nach 12 Stdn. abgetrennt und aus Methanol umkristallisiert wurden. Farblose Nadeln vom Schmp. 117–119°. Ausb. 5 g (55.5% d. Th.).

$C_{16}H_{16}N_2O_2$ (268.3) Ber. N 10.44 Gef. N 10.55

IR-Spektrum: Hauptabsorptionsbanden: NH Amid I Amid II C=N
 cm⁻¹: 3325 1725 1545 1640

26. *Versuch zur Reduktion von Benzhydroxamsäurechlorid mit Zinn(II)-chlorid in Äther:* Die Lösung von 7 g Benzhydroxamsäurechlorid¹⁶⁾ in 100 ccm Äther, der 3 g Chlorwasserstoff enthielt, wurde im Laufe von 30 Min. tropfenweise mit einer in üblicher Art bereiteten Lösung von 15 g krist. Zinn(II)-chlorid und 4 g Chlorwasserstoff in 75 ccm Äther versetzt. Dabei wurde kräftig gerührt und im Eis/Kochsalz-Bad gekühlt. Nach weiteren 3 Stdn. wurde wie üblich aufgearbeitet.

Aus der so erhaltenen ätherischen Lösung konnte nur das unveränderte Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden.

¹⁶⁾ A. WERNER und H. BUSS, Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 2193 [1894].

ALFRED DORNOW und HEINZ DIETRICH JORDAN

Über Umsetzungen von α -Chlor-oximen, I

Die Verwendung von α -Chlor-oximen zur Darstellung höherer Oxime

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover
 (Eingegangen am 4. Juli 1960)

Im basischen Medium wird aus α -Chlor-oximen Chlorwasserstoff abgespalten, wobei sich vermutlich Nitrosoolefine bilden. Diese ließen sich zwar nicht selbst isolieren, konnten aber durch Umsetzung mit reaktionsfähigen Substanzen, wie Äthylmagnesiumbromid und Verbindungen, die aktive Methylengruppen enthalten, abgefangen werden. Bei dieser 1.4-Addition entstanden höhere Oxime.

Durch unsere neue Darstellungsmethode der Reduktion von Nitroolefinen mit Zinn(II)-chlorid in ätherischer Lösung¹⁾ sind α -Chlor-oxime leicht zugänglich geworden. Eine genauere Überprüfung ihres chemischen Verhaltens lag schon deshalb nahe, weil in der Vergangenheit erst wenige Reaktionen mit ihnen durchgeführt worden sind.

Durch Umsetzung mit Piperidin konnte der Austausch des Chloratoms gegen einen basischen Rest schon früher erreicht werden²⁾. Auch wir hatten die neuen α -Chlor-

¹⁾ A. DORNOW, H. D. JORDAN und A. MÜLLER, Chem. Ber. 94, 67 [1961], vorstehend.

²⁾ O. WALLACH, Liebigs Ann. Chem. 306, 278 [1899].