

## EUGEN MÜLLER und GERD SCHMID

Über Nitrosoverbindungen, XII<sup>1)</sup>**Nitrosierung und Oximierung cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffe unter dem Einfluß energiereicher Strahlen**

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 23. Dezember 1960)

Durch Bestrahlung von Cyclohexan mit schnellen Elektronen (2 MeV) in Gegenwart von Stickstoffmonoxyd erhält man Bis-[nitroso-cyclohexan]. Dieses läßt sich unter der Einwirkung schneller Elektronen und in Gegenwart von Chlorwasserstoff zu Cyclohexanonoxim-hydrochlorid umlagern. Die strahlenchemische Reaktion kann man daher auch als „Eintopfverfahren“ ausführen. Cyclooctan liefert unter denselben Bedingungen ebenfalls das Oxim-hydrochlorid. Der Reaktionsmechanismus wird zugleich im Hinblick auf die photochemische Nitrosierung und Oximierung erörtert.

Die Bildung instabiler Alkyl- bzw. Cycloalkylradikale soll nach den Untersuchungen von EUGEN MÜLLER, H. METZGER und D. FRIES<sup>2)</sup> der erste wichtige Reaktionsschritt bei der Photonitrosierung und Photooximierung gesättigter Kohlenwasserstoffe sein. Eine Sicherung dieser Annahme erscheint möglich, wenn es gelingt, Alkyl- oder Cycloalkylradikale auf anderem Wege, ohne Chlor und Licht, herzustellen. Diese instabilen Radikale müßten dann mit Stickstoffmonoxyd Nitrosoverbindungen oder in Gegenwart von Chlorwasserstoff mit Stickstoffmonoxyd Oxime liefern.

Nach einer vor kurzem erschienenen Arbeit von B. SMALLER und M. S. MATHESON<sup>3)</sup> entstehen bei der Bestrahlung von Kohlenwasserstoffen mit  $\gamma$ -Strahlen Alkyl- bzw. Cycloalkylradikale, deren Existenz mit Hilfe der paramagnetischen Elektronenresonanz überzeugend nachgewiesen ist. Wir wandten uns daher Untersuchungen über die Einwirkung energiereicher Strahlen auf gesättigte Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Stickstoffmonoxyd bzw. Stickstoffmonoxyd und Chlorwasserstoff zu.

Wie im folgenden gezeigt wird, gelingt es nicht nur, die Annahme der primären Bildung von Alkyl- bzw. Cycloalkylradikalen bei dem photochemischen Verfahren zu sichern, sondern die strahlenchemische Reaktion auch bereits in präparativem Maßstab durchzuführen<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> XI. Mitteil.: EUGEN MÜLLER und G. SCHMID, Chem. Ber. **92**, 514 [1959].

<sup>2)</sup> EUGEN MÜLLER und H. METZGER, Chem. Ber. **88**, 166 [1955]; H. METZGER und EUGEN MÜLLER, Chem. Ber. **90**, 1182 [1957]; EUGEN MÜLLER, D. FRIES und H. METZGER, Chem. Ber. **90**, 1194 [1957].

<sup>3)</sup> J. chem. Physics **28**, 1169 [1958].

<sup>4)</sup> Strahlenchemische Reaktionen siehe z. B. bei: A. HENGLEIN und M. BOYSEN, Makromolekulare Chem. **20**, 83 [1956]; A. HENGLEIN, M. BOYSEN und W. SCHNABEL, Z. physik. Chem., N. F. **10**, 137 [1957]; A. HENGLEIN und H. URL, ebenda **9**, 285 [1956]; D. E. HARMER, J. I. MARTIN und L. C. ANDERSON, J. Chim. physique **52**, 667 [1955].

## I. NITROSIERUNG VON CYCLOHEXAN MIT STICKSTOFFMONOXYD

Als Strahlenquelle benützen wir einen Van-de-Graaff-Generator (2 MeV). Bestrahlt man Cyclohexan in einer geeigneten Apparatur (siehe Versuchsteil) mit 2-MeV-Elektronen und einer Gesamtdosis von 25 Mrad unter gleichzeitigem Durchleiten von Stickstoffmonoxyd, so erhält man in der Tat Bis-[nitroso-cyclohexan] mit einem G-Wert von 2.6<sup>4)</sup>. Daneben entstehen gleiche Mengen an Nebenprodukten, vor allem Nitrocyclohexan und Cyclohexylnitrat, die man sich durch Einwirkung von überschüssigem NO auf das gebildete Bis-[nitroso-cyclohexan] entstanden denken kann<sup>5)</sup>.

Da sich der von uns angewandte Radikalfänger NO in Kohlenwasserstoffen schlecht oder überhaupt nicht löst, waren wir gezwungen, einen großen Überschuß von NO durch den bestrahlten Kohlenwasserstoff zu schicken, um möglichst viele der in der Bestrahlungszone entstehenden Radikale abzufangen. So erklärt sich auch die relativ große Menge an Nebenprodukten. Mit dem Oximtest<sup>6)</sup> können nur Spuren von Cyclohexanonoxim in der bestrahlten Lösung nachgewiesen werden.

## II. UMLAGERUNG VON BIS-[NITROSO-CYCLOHEXAN] IN CYCLOHEXANONOXIM

Sekundäre oder cycloaliphatische Bis-nitroso-Verbindungen lassen sich nach E. MÜLLER, D. FRIES und H. METZGER<sup>7)</sup> in die entsprechenden Ketoxime bzw. deren Hydrochloride umlagern, wenn man eine Lösung der Bis-nitroso-Verbindungen in einem inerten Lösungsmittel mit trockenem Chlorwasserstoff unter Belichtung mit Licht einer Wellenlänge von etwa 300 m $\mu$  behandelt.

Überraschenderweise läßt sich diese Umlagerung mit großer Geschwindigkeit unter dem Einfluß energiereicher Elektronen ebenfalls durchführen, obwohl diese Partikeln eine um einige Zehnerpotenzen höhere Energie besitzen als etwa ein Lichtquant der Wellenlänge 300 m $\mu$ .

Bestrahlt man nämlich eine Lösung von Bis-[nitroso-cyclohexan] in vorher mit HCl gesättigtem Cyclohexan mit einer Dosisleistung von 0.6 Mrad/Min., so erhält man schon nach 30 Min. 50% der eingesetzten Bis-nitroso-Verbindung als Cyclohexanonoxim, allerdings neben einer erheblichen Menge Nebenprodukte und 22% unverändertem Bis-[nitroso-cyclohexan].

Dieselbe Menge an Cyclohexanonoxim entsteht, wenn man nur halb so lange, dafür aber mit ungefähr der doppelten Dosisleistung (Dosis pro Zeiteinheit) bestrahlt. Die Menge an Nebenprodukten geht dabei auf ungefähr die Hälfte zurück. Die bei diesen Reaktionen gebildete große Menge an Nebenprodukten ist z. T. auf die strahlenchemische Zersetzung des Cyclohexans zurückzuführen. Da aromatische Kohlenwasserstoffe sehr strahlenresistent sind, traten, wie zu erwarten, bei einem ähnlichen Versuch, aber mit Benzol als Lösungsmittel, weniger Nebenprodukte auf.

<sup>4)</sup> Der G-Wert bei strahlenchemischen Reaktionen gibt die Anzahl von Molekülen an, die pro 100 eV absorbiertener Strahlenenergie umgesetzt oder gebildet werden.

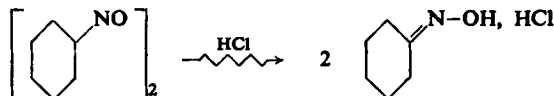
<sup>5)</sup> L. G. DONARUMA und D. J. CARMODY, J. org. Chemistry **22**, 635 [1957]; EUGEN MÜLLER und G. SCHMID, Chem. Ber. **92**, 514 [1959].

<sup>6)</sup> EUGEN MÜLLER, D. FRIES und H. METZGER, Chem. Ber. **88**, 1898 [1955].

<sup>7)</sup> Chem. Ber. **90**, 1197 [1957].

Beim Arbeiten in vorher mit HCl gesättigtem Benzol erhielten wir nach 30 Min. 39% Cyclohexanonoxim, 56% unverändertes Bis-[nitroso-cyclohexan] und praktisch *keine* Nebenprodukte mehr.

Die Ergebnisse der Umlagerung



sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tab. 1. Umlagerung von Bis-[nitroso-cyclohexan] in Cyclohexanonoxim unter dem Einfluß von 2-MeV-Elektronen

x g Bis-[nitroso-cyclohexan]	Versuchsdauer (Min.)	Dosisleistung (Mrad/ Min.)	Gesamtdosis (Mrad)	Ausbeute an		
				Cyclohexanonoxim (g)	Bis-[nitroso-cyclohexan] (g)	Nebenprodukten (g)
5.5 g in Cyclohexan	30	0.6	18	2.7	1.2	4.9
7.5 g in Cyclohexan	15	0.97	14.5	2.7	4.1	2.2
5.15 g in Benzol	30	0.59	18	2.0	2.9	—

### III. DIREKTE OXIMIERUNG CYCLOALIPHATISCHER KOHLENWASSERSTOFFE MIT NO UND HCl

Nachdem nun bewiesen war, daß die durch Radiolyse der Cyclane gebildeten Radikale mit Stickstoffmonoxyd zu Bis-nitroso-Verbindungen reagieren, die sich unter dem Einfluß von HCl und schnellen Elektronen in das entsprechende Oximhydrochlorid umlagern lassen, schien es reizvoll, eine direkte Oximierung von cyclischen Kohlenwasserstoffen in einem „Eintopfverfahren“ in präparativem Maßstab zu versuchen.

Bestrahlt man dazu vorher mit HCl gesättigtes Cyclohexan mit 2-MeV-Elektronen unter gleichzeitigem Durchleiten von NO und HCl, so erhält man in der Tat Cyclohexanonoxim neben merklichen Mengen an Nebenprodukten. Der *G*-Wert der Oximbildung beträgt 3.9. Bei gleicher Dosisleistung, aber verlängerter Versuchsdauer nimmt die Menge an Nebenprodukten stärker zu als die an gebildetem Oxim.

Die schon bei der Photooximierung festgestellte größere Reaktivität des Cyclooctans macht sich auch hier bemerkbar. Man findet unter sonst gleichen Versuchsbedingungen bei der direkten Oximierung von Cyclooctan mit NO/HCl/2-MeV-Elektronen einen *G*-Wert für die Oximbildung von 4.8.

Tab. 2 zeigt einige typische Oximierungsreaktionen.

Wie H. A. DEWHURST und R. H. SCHULER<sup>8)</sup> nachweisen konnten, sind die *G*-Werte und die Art der entstehenden Produkte bei der Radiolyse von reinen Kohlenwasserstoffen nicht von der Art der Strahlen abhängig. Auch bei unseren Versuchen konnten wir die 2-MeV-Elektronen durch 120-kV-Röntgenstrahlen ersetzen. Wir

<sup>8)</sup> J. Amer. chem. Soc. **81**, 3210 [1959].

erhielten bei der Bestrahlung von Cyclooctan mit diesen Röntgenstrahlen unter gleichzeitigem Durchleiten von NO und HCl ebenfalls Cyclooctanonoxim.

Tab. 2. Oximierung von Cyclohexan und Cyclooctan unter dem Einfluß von energiereichen Elektronen

Kohlenwasserstoff	Versuchsdauer (Min.)	Gesamtdosis (Mrad)	Ausbeute		$G_{\text{Oxim}}$
			Oxim (g)	Nebenprodukte (g)	
480 g Cyclohexan	91	50	11.2	6.4	3.9
480 g Cyclohexan	168	84	14.1	15.2	2.5
480 g Cyclooctan	91	50	16.8	13.0	4.8
734 g Cyclooctan	168	61	22.1	25.9	3.5

Es fällt auf, daß bei allen diesen Versuchen im Gegensatz zu der photochemischen Nitrosierung bzw. Oximierung eine relativ große Menge an Nebenprodukten gebildet wird; von diesen waren nur Cyclohexylnitrat, Nitrocyclohexan, Chlorcyclohexan und Bicyclohexyl gaschromatographisch sicher identifizierbar. Ein Teil dieser Produkte stammt aus der strahlenchemischen Zersetzung des Cyclohexanonoxims. Verhindert man nämlich durch geeignete Maßnahmen, z. B. intensives Rühren, daß sich das gebildete Oxim aus der Bestrahlungszone entfernt, so erhält man nur noch Nebenprodukte. Auch wenn man reines Cyclohexanonoxim unter Bedingungen, wie sie in Tab. 2 angegeben sind (90 Min., 50 Mrad), bestrahlt, bekommt man nur noch 50% des eingesetzten Oxims zurück.

Wir versuchten daher, das einmal gebildete Oxim-hydrochlorid möglichst schnell aus der Bestrahlungszone zu bringen. Zu diesem Zweck wurde der Kohlenwasserstoff in einer geeigneten Apparatur (s. Abbild. 2) mit Hilfe einer Düse sehr rasch durch die Bestrahlungszone gesprüht. Leider konnte wegen der sehr starken Streuung der Elektronen der vom versprühten Kohlenwasserstoff absorbierte Teil der Strahlung nicht genau gemessen und somit auch der  $G$ -Wert nicht bestimmt werden. Die Versuche zeigen jedoch, daß durch diese Maßnahme das bisher so ungünstige Verhältnis von Oxim zu Nebenprodukt bis zu einem optimalen Wert von 1:0.06 zu Gunsten des Oxims verschoben werden kann. Tab. 3 zeigt einige derartige Versuchsergebnisse.

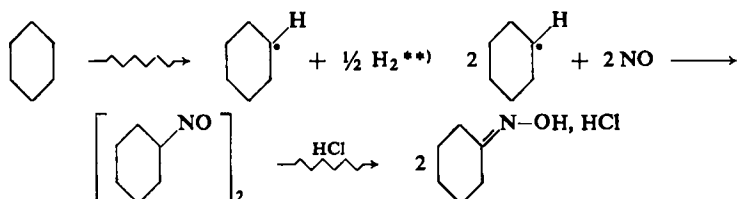
Tab. 3. Versuche zur direkten Oximierung von versprühtem Cyclohexan unter dem Einfluß von 2-MeV-Elektronen

Cyclohexan	Volumen-Verhältnis HCl:NO	Versuchsdauer (Min.)	Ausbeute		Verhältnis Oxim:Neben- produkt
			Oxim (g)	Nebenprodukte (g)	
243 g	1:1	60	0.65	0.85	1:1.3
300 g	3:1	60	1.30	0.27	1:0.21
243 g (mit HCl gesättigt)	3:1	60	1.14	0.07	1:0.06
157 g	5:1	60	1.56	0.27	1:0.17

#### IV. DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Nach den vorliegenden Versuchen lassen sich die durch Bestrahlung mit energiereichen Strahlen in cyclischen Kohlenwasserstoffen erzeugten Cycloalkylradikale mit

NO unter geeigneten Bedingungen als Bis-nitroso-Verbindungen abfangen<sup>\*)</sup>, die man analog dem Verfahren von EUGEN MÜLLER, D. FRIES und H. METZGER<sup>9)</sup> sehr schnell in die entsprechenden Ketoxime bzw. deren Hydrochloride umlagern kann. Sättigt man von vornherein den zu bestrahlenden Kohlenwasserstoff mit HCl, so gelangt man in einem „Eintopfverfahren“ direkt zu den Oxim-hydrochloriden. Die gesamte Reaktion läßt sich demnach durch folgendes Formelschema beschreiben:



Dieses Schema entspricht dem von uns<sup>9)</sup> vorgeschlagenen Reaktionsverlauf bei der Photooximierung gesättigter Kohlenwasserstoffe, mit dem wichtigen Unterschied, daß bei der hier beschriebenen Reaktion die Cycloalkylradikale nicht durch photochemisch erzeugte Chloratome gebildet werden, sondern durch die energiereiche Strahlung. Ein Quant dieser Strahlung erzeugt  $10^4$ – $10^5$  Radikale, im Gegensatz zu einem Photoquant, das nur zwei Radikale maximal zu erzeugen vermag. Die Radikalkonzentration in den bestrahlten Kohlenwasserstoffen ist daher in der Bestrahlungszone sehr hoch. Man müßte zum Abfangen so vieler Radikale sehr viel NO durch die bestrahlte Lösung schicken. Dies ist aber nur beschränkt möglich, da dann eine erhöhte Bildung von Nebenprodukten eintritt. Immerhin lassen sich Nitrosierung und Oximierung bei geeigneter Arbeitsweise bereits in präparativem Maßstab durchführen, was von anderen strahlenchemischen Radikalabfangreaktionen bisher nicht bekannt ist.

Mit diesen Ergebnissen<sup>10)</sup> dürfte fernerhin sichergestellt sein, daß auch bei dem photochemischen Verfahren der wichtige Primärschritt der Reaktion die Bildung von Alkyl- bzw. Cycloalkylradikalen im Sinne der schon früher entwickelten Vorstellung ist.

Den Herren Dr. U. HEUSCHKEL und Dipl.-Chem. K. WITTE, Tübingen, danken wir herzlich für ihre Mitarbeit bei einem Teil der Versuche.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMIE, der BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG, Ludwigshafen a. Rh., besonders Herrn Direktor Dr. A. STEINHOFFER, Herrn Prof. Dr. K. WOLF sowie Herrn Dr. D. HEINZE, danken wir sehr für die Unterstützung unserer Arbeit.

<sup>\*)</sup> In einer erst vor kurzem erschienenen Arbeit (T. RIGG, Nature [London] 187, 933 [1960]) wird das Abfangen der bei der Radiolyse von Kohlenwasserstoffen entstehenden Kohlenstoffradikale mit Stickstoffdioxid beschrieben. Auch hier wurde ein G-Wert von 5 gefunden; das Verfahren arbeitet jedoch nicht in präparativem Maßstabe.

<sup>\*\*)</sup> Freie H-Atome konnten bisher nur in bestrahltem, festem Methan nachgewiesen werden, während in allen anderen Kohlenwasserstoffen zwar freie C-Radikale, jedoch bis jetzt keine H-Atome nachgewiesen werden konnten<sup>3)</sup>.

<sup>9)</sup> Chem. Ber. 90, 1188 [1957].

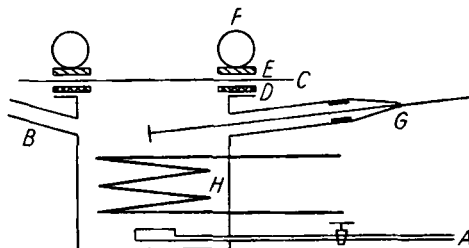
<sup>10)</sup> Die in dieser Mitteilung beschriebenen Versuche wurden zum Gegenstand von Patentanmeldungen gemacht: Belg. Pat. 588 651, 15. 3. 1960, Erf.: E. MÜLLER, G. SCHMID, U. HEUSCHKEL und K. WITTE; D. A. S. 1 092 911, 17. 11. 1960, Erf.: E. MÜLLER und G. SCHMID; D. A. S. 1 095 272, 22. 12. 1960, Erf.: E. MÜLLER, G. SCHMID, U. HEUSCHKEL und K. WITTE.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

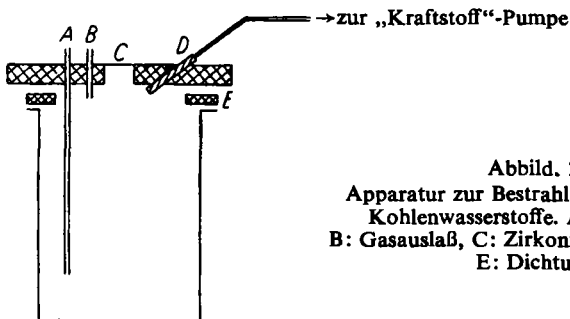
## A. Apparatives

Eine 0.12 mm dicke Folie aus reinem Zirkon mit zwischengelegtem Dichtungsring wird von einem Messingring auf ein oben plan geschliffenes zylindrisches Glasgefäß von 600 ccm Inhalt gasdicht gepreßt. Um eine Überhitzung des Austrittsfensters des Generators und der Folie zu verhindern, wird der Elektronenstrahl durch ein periodisch veränderliches Magnetfeld im Vakuumteil des Generators so abgelenkt, daß er auf der Folie längs einer Strecke von 81 mm hin und her wandert. Die während der Bestrahlung erhitzten metallischen Teile werden durch ein auf den Messingring aufgelötetes Kupferrohr, durch das während des Versuches kaltes Wasser strömt, gekühlt. Die in dem Gefäß eingebaute Glaskühlschlange kühlt den zu bestrahlenden Kohlenwasserstoff.

Abbild. 1. Apparatur zur Nitrosierung und Oximierung cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffe. A: Gaseinlaß, B: Gasauslaß, C: Zirkonfolie, D: Dichtung, E: Messingring, F: Kupferrohr, G: KPG-Rührer, H: Glaskühlschlange



Zur Bestrahlung des *versprühten Kohlenwasserstoffes* dient ein mit einem PVC-Deckel gasdicht verschlossenes zylindrisches Glasgefäß von 60 cm Höhe und 26 cm lichter Weite. In der Mitte des Deckels befindet sich ein  $6 \times 12$  cm großes Fenster aus einer 0.12 mm dicken Folie aus Reinzirkon. Neben dem Fenster sitzt unter  $45^\circ$  Neigung ein Düsenstock für die Aufnahme einer Bosch-Einspritzdüse. Der verwendete Kohlenwasserstoff wird aus einem 1-l-Scheidetrichter von einer elektrisch angetriebenen Bosch-Einspritzpumpe (PFM 2 KL 50/10) angesaugt und gefördert.



Abbild. 2  
Apparatur zur Bestrahlung versprühter Kohlenwasserstoffe. A: Gaseinlaß, B: Gasauslaß, C: Zirkonfenster, D: Düse, E: Dichtung

Die verwendeten Gase (Chlorwasserstoff und Stickstoffmonoxyd) werden in mit konz. Schwefelsäure gefüllten Schraubenwaschflaschen und anschließend durch Überleiten über  $P_2O_5$  getrocknet. Der stündliche Gasdurchsatz wird über geeichte Gasdrosseln mit geeigneten Strömungsmessern gemessen.

Alle Versuche werden mit 2-MeV-Elektronen durchgeführt. Verändert wird jeweils nur die Stromstärke.

### B. Durchführung der Versuche

1. *Nitrosierung und Oximierung cyclischer Kohlenwasserstoffe*: Durch die mit dem jeweiligen Kohlenwasserstoff gefüllte Bestrahlungsapparatur wird vor Versuchsbeginn während 20 Min. ein kräftiger Strom von Reinst-Stickstoff durchgeleitet. Die übrige Anlage wird währenddessen mit dem durch die Strömungsmesser im gewünschten Verhältnis eingestellten Gemisch von HCl und NO gespült, nachdem die Luft zuvor mit Stickstoff verdrängt worden ist. Während der Bestrahlung wird durch einen starken Kühlwasserstrom die Temperatur des Reaktionsgemisches zwischen 15 und 24° gehalten. In Intervallen von 20 Min. wird die Bestrahlung zu Beobachtungszwecken unterbrochen. Nach der gewünschten Zeit wird die Bestrahlung abgebrochen und wieder während 20 Min. ein kräftiger Strom von Reinst-Stickstoff durch die bestrahlte Lösung geleitet.

2. *Direkte Oximierung von Cyclohexan durch Einsprühen in ein HCl-NO-Gemisch*: Die gesamte Bestrahlungsapparatur wird 2 Stdn. mit dem durch die Strömungsmesser im gewünschten Verhältnis eingestellten Gemisch von Chlorwasserstoff und Stickstoffmonoxyd gespült, nachdem die Luft vorher mit Reinst-Stickstoff verdrängt worden ist. Danach wird die „Kraftstoffpumpe“ in Betrieb gesetzt und mit der Bestrahlung begonnen. Nach Beendigung wird wieder 1 Stde. ein kräftiger Strom von Reinst-Stickstoff durch die gesamte Bestrahlungsapparatur geleitet.

### C. Isolierung der Reaktionsprodukte

1. *Nitrosierung von Cyclohexan*: 400 g Cyclohexan ( $n_D^{20}$ : 1.4263) werden unter Durchleiten eines Stromes von 10 l NO/Stde. in dem oben beschriebenen Bestrahlungsgefäß  $\frac{1}{2}$  Stde. mit einer Gesamtdosis von 25 Mrad bestrahlt. Nach der Bestrahlung schüttelt man den Kohlenwasserstoff mit 2 n NaOH aus, trocknet ihn mit Natriumsulfat und destilliert ihn bei 40 Torr ab. Nach längerem Stehenlassen bei 0° kristallisieren aus dem Destillationsrückstand 2.1 g Bis-[nitroso-cyclohexan] aus; Schmp. nach einmaligem Umkristallisieren aus Aceton 111 bis 112°\*). Der Rest des Destillationsrückstandes (2.1 g) besteht nach gaschromatographischen Untersuchungen\*\*) aus Cyclohexylnitrit, Cyclohexylnitrat und Nitrocyclohexan. Aus dem alkalischen Auszug kann kein Oxim isoliert werden.

#### 2. Umlagerung von Bis-[nitroso-cyclohexan] in Cyclohexanonoxim

a) *In Cyclohexan*: Eine Lösung von 5.5 g Bis-[nitroso-cyclohexan] in 450 g vorher mit Chlorwasserstoff gesätt. Cyclohexan wird 30 Min. mit einer Gesamtdosis von 18 Mrad unter gleichzeitigem Durchleiten von 10 l HCl/Stde. bestrahlt. Es scheidet sich ein gelbliches, zähes Öl ab, von dem man die bestrahlte Lösung abgießt. Das Öl wird in 6 n HCl gelöst. Mit der erhaltenen Lösung schüttelt man anschließend den abgegossenen Kohlenwasserstoff aus. Durch Neutralisieren (bis pH 4–5) mit 2 n NaOH, Ausäthern, Trocknen des Äthers mit Natriumsulfat und Abziehen i. Vak. gewinnt man aus dem salzsauren Auszug 2.7 g hellbraune Kristalle, die durch Waschen mit Petroläther fast farblos werden und dann bei 88 bis 89° schmelzen. Nach IR-Spektrum und Misch-Schmp. handelt es sich dabei um Cyclohexanonoxim.

Zieht man das gewaschene und getrocknete Cyclohexan vorsichtig i. Vak. ab, so hinterbleiben 6.12 g braunes Öl, aus dem nach längerem Abkühlen 1.2 g unreines Bis-[nitroso-cyclohexan] vom Schmp. 105–106° auskristallisieren.

b) *In Benzol*: Eine Lösung von 5.15 g Bis-[nitroso-cyclohexan] in 450 g vorher mit Chlorwasserstoff gesätt. Benzol wird 30 Min. mit einer Gesamtdosis von 18 Mrad unter gleichzeitigem Durchleiten von 10 l HCl/Stde. bestrahlt. Während der Bestrahlung scheiden sich

\*) Sämtliche Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

\*\*) Beckman GC 2 mit Siliconkolonne 6 ft.

kleine Öltröpfchen an den Wänden des Bestrahlungsgefäßes ab. Nach Aufarbeiten wie unter a) erhält man 2.0 g *Cyclohexanonoxim* (Rohprodukt) vom Schmp. 79–81°. Das Benzol hinterläßt beim Abdestillieren einen durchkristallisierenden Rückstand, der neben 2.9 g Bis-[nitroso-cyclohexan] vom Schmp. 102–104° kaum Nebenprodukte enthält.

### 3. Direkte Oximierung

a) *Oximierung von Cyclohexan*: 480 g Cyclohexan werden  $\frac{3}{4}$  Stdn. mit Chlorwasserstoff gesättigt und 91 Min. mit einer Gesamtdosis von 50 Mrad unter gleichzeitigem Durchleiten von 10 l NO/Stde. und 10 l HCl/Stde. bestrahlt. Die bestrahlte Lösung trübt sich nach ungefähr 10 Min.; nach 20 Min. beginnt ein gelbliches Öl in Streifen an den Gefäßwänden abzufließen. Nach Beendigung der Bestrahlung haben sich rund 15 ccm gelbliches Öl auf dem Boden des Bestrahlungsgefäßes angesammelt.

Man gießt den Kohlenwasserstoff ab, löst das Öl in 6 n HCl, schüttelt die bestrahlte Lösung mit derselben Säure aus und extrahiert die salzsaure Lösung mit Äther (Ätherextrakt A). Anschließend wird die ausgeätherte Lösung vorsichtig mit 2 n NaOH bis pH 4–5 versetzt. Man saugt die ausgefallenen, hellbraunen Kristalle ab. Durch Ausäthern der Mutterlauge gewinnt man weitere Mengen. Insgesamt erhält man 11.2 g hellbraune Kristalle vom Schmp. 80–81° (nach Waschen mit wenig Petroläther 87–88°), die nach IR-Spektrum, Misch-Schmp., chemischem Verhalten und Analyse *Cyclohexanonoxim* darstellen. Der Ätherextrakt A hinterläßt beim Abdestillieren 2.8 g Nebenprodukte als zähes, gelbes Öl. Das vom Oxim befreite Cyclohexan wird nach Ausschütteln mit Natronlauge bei 40 Torr zurückdestilliert. Man erhält 462 g Destillat ( $n_D^{20}$ : 1.4267). Die Ausbeute an Cyclohexanonoxim, bezogen auf umgesetztes Cyclohexan (18 g), beträgt somit 46% d. Th. Als Destillationsrückstand hinterbleiben weitere 3.5 g Nebenprodukte als dunkelbraunes, charakteristisch riechendes Öl. Nach gaschromatographischen Untersuchungen besteht dieser Teil im wesentlichen aus Cyclohexylnitrat, Nitrocyclohexan, Chlorcyclohexan und Bicyclohexyl. Die Gesamtmenge an Nebenprodukten beträgt 6.3 g.

$C_6H_{11}NO$  (113.1) Ber. C 63.71 H 9.80 N 12.93 Gef. C 63.78 H 9.57 N 12.34

b) *Oximierung von Cyclooctan*: 480 g Cyclooctan ( $n_D^{20}$ : 1.4585) werden  $\frac{3}{4}$  Stdn. mit HCl gesättigt und 91 Min. unter gleichzeitigem Durchleiten von 10 l HCl/Stde. und 10 l NO/Stde. mit einer Gesamtdosis von 50 Mrad bestrahlt. Schon wenige Min. nach Beginn der Bestrahlung trübt sich die Lösung, und nach 15 Min. bilden sich Ölstreifen an den Wänden des Bestrahlungsgefäßes. Nach Beendigung der Bestrahlung haben sich etwa 15 ccm gelbliches Öl auf dem Boden des Bestrahlungsgefäßes angesammelt. Nach einem analogen Aufarbeiten, wie unter a) für Cyclohexan angegeben, erhält man 16.8 g Cyclooctanonoxim vom Schmp. 36–37° (nach Umkristallisieren aus Petroläther 40–41°). Durch Ausäthern der salzsauren Lösung des Oxims erhält man 4.2 g Nebenprodukte. Da beim Abdestillieren des nicht umgesetzten Cyclooctans 456 g reiner Kohlenwasserstoff ( $n_D^{20}$ : 1.4585) zurückgewonnen werden, beträgt die Ausbeute an *Cyclooctanonoxim* 55% d. Th., bezogen auf umgesetztes Cyclooctan. Als Destillationsrückstand hinterbleiben noch 8.8 g dunkelbraunes, charakteristisch riechendes Öl. Die Gesamtmenge an Nebenprodukten beträgt hier somit 13 g.

### 4. Strahlenchemische Zersetzung von Cyclohexanonoxim

a) 21 g öliges *Cyclohexanonoxim-hydrochlorid*, das 57% Cyclohexanonoxim enthält, wird in 460 g vorher mit HCl gesätt. Cyclohexan gegossen und 91 Min. unter starkem Rühren mit einer Gesamtdosis von 50 Mrad bestrahlt. Nach dem üblichen Aufarbeiten erhält man 10 g Cyclohexanonoxim vom Schmp. 82–83° zurück und insgesamt 8.2 g Nebenprodukte.

b) 15 g frisch destilliertes *Cyclohexanonoxim* (Sdp.<sub>12</sub> 120°) werden in 465 g Cyclohexan gelöst und 91 Min. unter gleichzeitigem Durchleiten von 20 l HCl/Stde. mit einer Gesamt-



dosis von 50 Mrad bestrahlt. Während der gesamten Bestrahlung wird die Flüssigkeit sehr stark gerührt. Nach dem üblichen Aufarbeiten erhält man 7.3 g Cyclohexanonoxim vom Schmp. 78–80° zurück, das sind 49 % des eingesetzten Oxims. Die Gesamtmenge an Nebenprodukten beträgt 8.2 g.

5. *Oximierung von Cyclohexan durch Einsprühen in ein HCl/NO-Gemisch:* In das vorbereitete Bestrahlungsgefäß (s. S. 1369) werden im Verlauf einer Stunde unter gleichzeitigem Durchleiten von 4 l HCl/Stde. und 4 l NO/Stde. 243 g Cyclohexan eingespritzt. Während dieser Zeit bestrahlt man mit 2-MeV-Elektronen und einer Stromstärke von 54  $\mu$ A. Nach dem üblichen Aufarbeiten erhält man 0.65 g Cyclohexanonoxim vom Schmp. 84–85°. Als Destillationsrückstand des Kohlenwasserstoffs hinterbleiben 1.02 g eines grünen Kristallbreies, aus dem man durch Abpressen auf Ton 0.34 g Bis-[nitroso-cyclohexan] vom Schmp. 110–112° gewinnen kann. Da durch die notwendige Ölschmierung der Förderpumpe immer 0.07 Gew.-% (bezogen auf geförderte Menge) Öl in den Kohlenwasserstoff gelangen, bestehen 0.17 g des erhaltenen Rückstandes aus Schmieröl. Die Menge an gebildeten Nebenprodukten beträgt somit 0.85 g.

Sättigt man das zur Bestrahlung verwendete Cyclohexan vorher mit Chlorwasserstoff, so geht die Menge an Nebenprodukten auf 0.07 g zurück, an Oxim findet man 1.14 g. Bei diesem Versuch muß zur Entlüftung der Förderpumpe öfters unterbrochen werden, da sich im Pumpenzylinder immer wieder Gasblasen bilden.

6. *Oximierung von Cyclooctan mit NO/HCl/120-kV-Röntgenstrahlen:* Bestrahlt man 2400 g vorher mit Chlorwasserstoff gesätt. Cyclooctan in einem zylindrischen, oben mit einem Glasdeckel verschlossenen Glasgefäß von rd. 3 l Inhalt mit 120-kV-Röntgenstrahlen bei einer mittleren Dosisleistung von 5900 rad/Min. und einer Gesamtenergie von  $7 \times 10^{23}$  eV unter gleichzeitigem Durchleiten von 10 l HCl/Stde. und 10 l NO/Stde., so erhält man nach dem üblichen Aufarbeiten 1.00 g eines zähen, hellgelben Öles, das nach IR-Spektrum und chemischem Verhalten rohes Cyclooctanonoxim darstellt.

---