

Eugen Müller und Hans-Gerd Padeken

Über Nitrosoverbindungen, XVII¹⁾

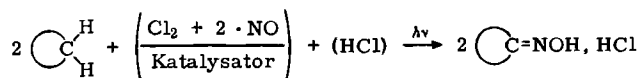
Direkte Photooximierung von Cyclanen mit Nitrylchlorid

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 31. März 1966)

Die direkte Photooximierung von Cyclanen mit einem geeigneten Nitrylchlorid/Chlorwasserstoff/Stickstoffmonoxid-Gasgemisch unter Verwendung des „Kali-Perkatalysators Alt“ und eines Molekularsiebes liefert Cyclanonoxim-Ausbeuten, die dem neuen „Tübinger Verfahren“ kaum nachstehen.

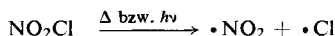
Wie bereits berichtet¹⁻³⁾, können z. B. Cycloalkane in einem Eintopfverfahren mit vorzüglichen Ausbeuten in Oxime bzw. Oximhydrochloride übergeführt werden:



Im folgenden werden Versuche mitgeteilt, die es gestatten, dieses Verfahren statt mit Chlor und Stickstoffmonoxid bzw. Nitrosylchlorid mit Nitrylchlorid/Chlorwasserstoff und Stickstoffmonoxid durchzuführen.

A. Allgemeines

Bereits 1931 befaßten sich *Schumacher* und *Sprenger* mit dem thermischen bzw. photolytischen Zerfall von Nitrylchlorid⁴⁾. In Abwesenheit von Fremdgasen⁵⁾ werden dabei Chloratome und Stickstoffdioxid-Radikale erhalten:



Entsprechend diesem Zerfall setzen sich Aromaten⁶⁾, Alkylaromaten⁶⁾, Olefine⁷⁾ und Acetylene⁷⁾ mit Nitrylchlorid zu Chlor-nitro-Verbindungen um.

¹⁾ XVI. Mitteil.: *E. Müller* und *M. Salamon*, *Chem. Ber.* **98**, 3501 (1965).

²⁾ *E. Müller*, *H.-G. Padeken*, *M. Salamon* und *G. Fiedler*, *Chem. Ber.* **98**, 1893 (1965).

³⁾ *E. Müller* und *G. Fiedler*, *Chem. Ber.* **98**, 3493 (1965).

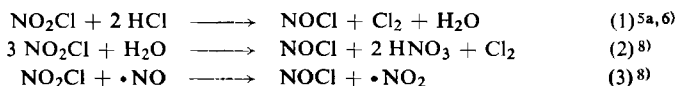
⁴⁾ *G. Sprenger* und *H. J. Schumacher*, *Z. physik. Chem., Abt. B* **12**, 115 (1931).

^{5a)} *M. J. Collins*, *F. P. Gintz*, *D. R. Goddard*, *E. A. Nebdon* und *G. J. Minkoff*, *J. chem. Soc. [London]* **1958**, 439; ^{5b)} *H. F. Cordes* und *H. S. Johnston*, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 4264 (1954); *A. S. Dohner* und *D. J. Wilson*, *J. chem. Physics* **35**, 1510 (1961); *P. G. Ashmore* und *M. G. Burnett*, *Trans. Faraday Soc.* **58**, 1801 (1962).

⁶⁾ *P. F. Gintz*, *D. R. Goddard* und *M. J. Collins*, *J. chem. Soc. [London]* **1958**, 445.

⁷⁾ *D. R. Goddard*, *J. chem. Soc. [London]* **1958**, 1555; *W. Steinkopf* und *M. Kühnel*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **75**, 1323 (1941); s. a. *D. J. Milieu* und *K. M. Sinnott*, *J. chem. Soc. [London]* **1958**, 350.

In Anwesenheit von Fremdgasen verhält sich das Nitrylchlorid dagegen völlig anders. Gemäß nachfolgenden Gleichungen entsteht bei solchen Umsetzungen u. a. Nitrosylchlorid, das zur Photooximierung eingesetzt werden könnte.



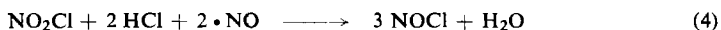
Das bei der Umsetzung mit Chlorwasserstoff nach Gleichung (1) gebildete Wasser reagiert nach Gleichung (2) weiter mit Nitrylchlorid zu Salpetersäure und Chlor und kann so zu unerwünschten Nebenreaktionen Anlaß geben. Man führt deshalb bei der Photooximierung die Gase Nitrylchlorid und Chlorwasserstoff in Gegenwart eines Wasserabsorbers, am besten eines Molekularsiebes⁹⁾, zusammen und erhält auf diese Weise in Cyclohexan 82% Cyclohexanonoxim, bezogen auf eingesetztes Nitrylchlorid bzw. entstandenes Nitrosylchlorid (s. Gleichung (1)), neben 23% Chlorcyclohexan, bezogen auf entstehendes Chlor.

Die Umsetzung von Nitrylchlorid mit der entsprechenden Menge Stickstoffmonoxid (vgl. Gleichung (3)) in Cyclohexan ergibt bis zu 85% Cyclohexanonoxim (bezogen auf eingesetztes Nitrylchlorid bzw. entstehendes Nitrosylchlorid) und etwa 4% Nitrocyclohexan (bezogen auf eingesetztes Nitrylchlorid). Dabei ist es wichtig, daß einmal Stickstoffmonoxid entsprechend unserem neuen Tübinger Verfahren im Überschuß vorhanden ist ($\text{NO}_2\text{Cl} : \text{NO} = 1 : 1.25$), zum anderen der Chlorwasserstoff wegen seiner Ausbeute-fördernden Wirkung im Überschuß zugeleitet wird. Damit sich der Chlorwasserstoff nicht mit Nitrylchlorid vor dessen Reaktion mit Stickstoffmonoxid umsetzen kann, wird er durch eine getrennte Zuleitung in die zu oximierende Lösung eingeleitet.

Bei diesen Versuchen (vgl. Gleichungen (1)–(3)) kann im Höchstfall pro Mol Nitrylchlorid ein Mol Oxim erhalten werden.

B. Das Nitrylchlorid-Verfahren

Wie aus Gleichung (1) hervorgeht, bildet sich bei Umsetzung von Nitrylchlorid mit Chlorwasserstoff außer Nitrosylchlorid und Wasser noch Chlor, das der Reaktion verlorengeht. Würde man nun entsprechend unserem neuen Tübinger Verfahren dieses Chlor durch Stickstoffmonoxid zusätzlich der Photooximierung zuführen und würde man ferner das gesamte Gasmisch über unseren Katalysator leiten, so sollten entsprechend Gleichung (4)



aus einem Mol Nitrylchlorid drei Mol Oxim zu erhalten sein. Um dieses Ziel zu erreichen, sind folgende Bedingungen einzuhalten:

1. Zunächst werden Nitrylchlorid und Chlorwasserstoff in Gegenwart eines Wasserabsorbers, am besten eines Molekularsiebes, zur Reaktion gebracht.

2. Danach wird dem nach Gleichung (1) erhaltenen Gasmisch, bestehend aus Nitrosylchlorid und Chlor, die berechnete Menge Stickstoffmonoxid ($\text{NO}_2\text{Cl} : \text{NO} = 1 : 2.75$) zugeleitet.

⁸⁾ E. C. Freiling und Mitarbb., J. chem. Physics 20, 328 (1952).

⁹⁾ Molekularsieb 5 Å; Hersteller: Linde Air Products Comp.

3. Das so erhaltene Gasgemisch, bestehend aus Nitrosylchlorid, Chlorwasserstoff, Stickstoffmonoxid und Chlor, wird über einen „Kali-Perlkatalysator Alt“^{*)} geleitet.

4. Chlorwasserstoff soll im Überschuß vorhanden sein.

Bei Einhaltung der vier angegebenen Bedingungen werden ausgezeichnete Ausbeuten an Cyclohexanonoxim (87%), Cyclooctanonoxim (88%) und Cyclododecanonoxim (84%) erhalten. Diese Oximausbeuten unterscheiden sich prozentual kaum von denen, die beim alleinigen Umsatz von Nitrylchlorid mit Chlorwasserstoff bzw. Stickstoffmonoxid erzielt werden. Es entsteht hier wegen der Bildung von 3 Mol Nitrosylchlorid jedoch die dreifache Gewichtsmenge an Oxim, wenn die Ausbeute auf das Ausgangsmaterial gemäß Gleichung (4) bezogen wird (s. experimenteller Teil, S. 2975).

C. Lichtquelle und Lampenbelag

Als Lichtquelle wird die Quecksilber-Hochdrucktauchlampe TQ 81 der Hanauer Quarzlampen Gesellschaft mbH mit Glaskühler eingesetzt.

Starke Lampenbeläge treten bei alleinigem Umsatz von Nitrylchlorid mit Stickstoffmonoxid bzw. Chlorwasserstoff auf (Gleichung (1) bzw. (2) und (3)). Die Lampenbeläge bei der Photooximierung mit Nitrylchlorid unter Chlorwasserstoff- und Stickstoffmonoxid-Zusatz sind ähnlich denen, wie sie mit Nitrosylchlorid/Chlorwasserstoff bzw. Chlor/Stickstoffmonoxid/Chlorwasserstoff und Katalysator auftreten. Sie können nach bekanntem Verfahren^{**)} verhindert werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und den Direktionen der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen/Rhein, der Quarzlampen Gesellschaft mbH, Hanau, sowie der Kali-Chemie, Hannover, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Die bereits früher beschriebene Photooximierungsanlage²⁾ dient zur Durchführung der nachstehenden Versuche. Der „Kali-Perlkatalysator Alt“ wird vor dem Versuch nicht gesondert präpariert, dafür wird er nach der eigentlichen Photooximierung mit Chlorwasserstoff behandelt.

Die Reinheitsbestimmung der Oxime bzw. Oximhydrochloride wurde bereits beschrieben²⁾, ebenso die Reinigung der eingesetzten Cyclane bzw. des Tetrachlormethans²⁾.

Das Nitrylchlorid¹⁰⁾ muß vor Einsatz nochmals destilliert werden. Die Ausbeuteberechnung wird auf die jeweils vor den Abschnitten angegebene Gleichung bezogen.

Photooximierung von Cyclohexan, Cyclooctan und Cyclododecan

a) Mit Nitrylchlorid und Chlorwasserstoff entsprechend Gleichung (1)

Cyclohexanonoxim: 330 ccm Cyclohexan werden im Belichtungsgefäß mit Chlorwasserstoff gesättigt und auf 18° abgekühlt. Danach läßt man die Lampe bis zur Erreichung ihrer vollen

*) Hersteller: Kali-Chemie, Hannover.

**) *Toyo Rayon Co.*, Jap. Pat., Veröff.-Nr. 17012/1965.

¹⁰⁾ Herstellung s. G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, S. 389, Ferdinand Enke-Verlag, Stuttgart 1954.

Lichtstärke einbrennen (~10 Min.). Gleichzeitig wird eine Kühlfalle (Methanol/Trockeneis) hinter das Belichtungsgefäß geschaltet. Sodann werden innerhalb einer halben Stde. 1.7 g (20.8 mMol) *Nitrylchlorid* gemeinsam mit 3 *NI* Chlorwasserstoff in die Cyclohexanlösung eingegast. Um das entstehende Wasser zu binden, werden beide Gase in Gegenwart eines Molekularsiebes zusammengeleitet. Die Lösung wird sofort trüb, und nach 5 Min. scheidet sich das erste Oximhydrochlorid am Boden des Gefäßes ab. Während der Photooximierung soll die Temperatur der Reaktionslösung 20° nicht überschreiten.

Nach Beendigung der eigentlichen Photooximierung wird der Inhalt der Kühlfalle, der durch mitgerissenes Nitrosylchlorid rötlich gefärbt ist, zusammen mit Chlorwasserstoff langsam der Lösung wieder zugegeben (notfalls wird die Operation wiederholt). Nach der letzten Zugabe des Kühlfalleninhalts (etwa nach einer Stde.) wird eine weitere Stde. Chlorwasserstoff eingeleitet (die Lösung wird klar). Erst jetzt wird die Quecksilber-Hochdrucklampe ausgeschaltet. Das Hydrochlorid wird in ein Becherglas abgelassen und unter Kühlung (-10°) langsam mit 50 ccm Wasser versetzt. Die verbleibende Reaktionslösung wird einmal mit Wasser, zweimal mit wenig 2*n* NaOH und nochmals mit wenig Wasser ausgeschüttelt. Die wäbr. Phasen werden unter Eiskühlung der *Oximhydrochlorid*-Lösung zugegeben. Die Gesamtlösung wird nunmehr mit 2*n* NaOH auf pH 5 gebracht (die Temperatur sollte +5° nicht überschreiten), die wäbr. Lösung mit Äther extrahiert und nach Trocknen der äther. Lösung über Natriumsulfat der Äther abdestilliert, wobei 2.1 g (18.6 mMol) *Cyclohexanonoxim* (89% Rohausb.) vom Schmp. 88° (aus Petroläther 90°) erhalten werden. Bei einem Reinheitsgrad des Oxims von 92% beträgt die Reinausb. 82%, bez. auf eingesetztes Nitrylchlorid bzw. entstehendes Nitrosylchlorid. Als Nebenprodukt erhält man 23% *Chlorcyclohexan*, bez. auf entstehendes Chlor.

Werden dagegen die Gase Nitrylchlorid und Chlorwasserstoff nicht in Gegenwart eines wasserbindenden Mittels zusammengeführt, so erhält man bei Einsatz von 2.2 g (27 mMol) Nitrylchlorid, das innerhalb einer halben Stde. gemeinsam mit 3 *NI* Chlorwasserstoff in die Cyclohexanlösung eingegast werden muß, nach der üblichen Aufarbeitung aus der äther. Phase 1.6 g (14.2 mMol) Cyclohexanonoxim; Rohschmp. 87°. Da der Reinheitsgrad des Oxims nur 93% beträgt, werden so nur 50% Cyclohexanonoxim in Reinausb., bez. auf eingesetztes Nitrylchlorid bzw. entstehendes Nitrosylchlorid, erhalten. Hier fallen als Nebenprodukte 22% *Chlorcyclohexan* und 0.6% *Nitrocyclohexan* an.

b) *Mit Nitrylchlorid und Stickstoffmonoxid entsprechend Gleichung (3)*

Nitrylchlorid und Stickstoffmonoxid werden vor dem Belichtungsgefäß zusammengeführt und dann gemeinsam in die Cyclohexanlösung eingegast. Der Chlorwasserstoff wird mit einem Gasstrom von 1 *NI*/Stde. durch eine gesonderte Kapillare eingeleitet, so daß das Nitrylchlorid nicht direkt mit dem Chlorwasserstoff in Berührung kommt, sondern erst nach erfolgter Umsetzung mit Stickstoffmonoxid.

Cyclohexanonoxim: 330 ccm *Cyclohexan* werden in einem Belichtungsgefäß mit *Chlorwasserstoff* gesättigt und auf 18° abgekühlt. Nach Einbrennen der Lampe werden innerhalb einer Stde. 2.2 g (27 mMol) *Nitrylchlorid* gemeinsam mit 34 mMol (0.76 *NI*) *Stickstoffmonoxid* in die Cyclohexanlösung eingegast. Nach einer Min. wird die Lösung trüb, nach weiteren 15 Min. scheidet sich das erste hellgelbe Öl unten ab. Nach Beendigung der Photooximierung wird die Lösung wie üblich aufgearbeitet. Man erhält aus der wäbr. Phase 2.3 g Oxim, Rohausb. 89% (aus Petroläther 90°) und aus der äther. Phase 0.4 g Oxim, Rohschmp. 86° (aus Petroläther 90°), insgesamt 2.7 g Oxim (24 mMol, Rohausb. 89%). Der Reinheitsgrad des Oxims aus der wäbr. Lösung beträgt 98%, aus der äther. Phase 93%. Damit wurde *Cyclohexanonoxim* mit 85-proz. Reinausb., bez. auf eingesetztes Nitrylchlorid bzw. entstehendes Nitrosylchlorid, erhalten. Als Nebenprodukt entstehen u. a. 4% *Nitrocyclohexan*.

c) Mit Nitrylchlorid, Chlorwasserstoff, Stickstoffmonoxid, einem „Kali-Perlkatalysator Alt“ und mit bzw. ohne Molekularsieb

Während der Photooximierung werden zunächst die Gase Nitrylchlorid und Chlorwasserstoff über ein Molekularsieb bzw. direkt ohne Wasserabsorber zur Reaktion gebracht. Danach wird Stickstoffmonoxid in den Gasgang eingeführt. Die nunmehr vereinigten Gase werden über einen „Kali-Perlkatalysator Alt“ geleitet, um danach der Photooximierung ausgesetzt zu werden (Gleichung (4)).

Cyclohexanonoxim (mit Molekularsieb): Cyclohexan wird nach obiger Methode mit Hilfe eines Gasgemisches aus 4 g Nitrylchlorid (49 mMol), 4 Nl Chlorwasserstoff (in Gegenwart des Molekularsiebes zusammengeführt) und 135 mMol (3.43 Nl) Stickstoffmonoxid, das in 2 Stdn. zugeführt wird, photooximiert. Man erhält nach üblicher Aufarbeitung aus der wäßr. Phase 12.9 g, Rohschmp. 89° (aus Petroläther 90°) und aus der äther. Phase 2.1 g Cyclohexanonoxim, Rohschmp. 84° (aus Petroläther 89.5°), insgesamt also 15 g (133 mMol). Dies zeigt sehr deutlich, daß gemäß der aus einem Mol Nitrylchlorid entstehenden drei Mol Nitrosylchlorid auch die dreifache Gewichtsmenge Oxim entsteht gegenüber den einfachen Umsetzungen des Nitrylchlorids mit Chlorwasserstoff (s. S. 2973) bzw. Stickstoffmonoxid (s. S. 2974), bei denen aus einem Mol Nitrylchlorid nur ein Mol Nitrosylchlorid entstehen kann. Rohausb. 90%. Reinheitsgrad der Oxime aus wäßr. Lösung 99%, aus äther. Lösung 88%, Reinausb. insgesamt 87%.

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

Cyclohexanonoxim (ohne Molekularsieb): Werden Nitrylchlorid und Chlorwasserstoff nicht in Gegenwart eines Molekularsiebes zusammengeführt (das Reaktionswasser wird nicht gebunden), so sinken die Oximausbeuten ab. Bei Einsatz derselben Gasmengen wie im vorherigen Versuch erhält man aus der wäßr. Phase 12 g, Rohschmp. 89°, und aus der äther. Phase 1.5 g Cyclohexanonoxim, Rohschmp. 85°, insgesamt 13.5 g (119.5 mMol, 81%). Nach Bestimmung der Reinheitsgrade beträgt die Reinausb. 77%.

Cyclooctanonoxim (mit Molekularsieb): Analog obiger Vorschrift in Gegenwart eines Molekularsiebes. Die Lösung wird nach einer Min. trüb. Nach 20 Min. scheidet sich das erste farblose Öl am Boden des Gefäßes ab. Nach Beendigung der Photooximierung wird die Lösung wie oben weiterbehandelt. Man erhält aus der wäßr. Lösung 17.7 g, Rohschmp. 40° (aus Petroläther 41.5°) (Lit.: 42°), aus der äther. Lösung 1.2 g Cyclooctanonoxim, Rohschmp. 38° (aus Petroläther 42°), insgesamt 18.9 g (133 mMol, 90%). Reinheitsgrad aus der wäßr. Phase 98%, aus der äther. Phase 90%. Reinausb. also 88%.

$C_8H_{15}NO$ (141.2) Ber. C 68.04 H 10.71 N 9.82 Gef. C 68.07 H 10.68 N 9.87

Cyclododecanonoxim (mit Molekularsieb): Ein analog mit 30 Gew.-% Cyclododecan in Tetrachlormethan durchgeführter Versuch lieferte insgesamt 84% reines Cyclododecanonoxim.

$C_{12}H_{23}NO$ (197.3) Ber. C 73.04 H 11.75 N 7.10 Gef. C 73.08 H 11.76 N 7.12

Hydrochlorid: Rohschmp. 131° (aus Petroläther 132°).

$C_{12}H_{24}NO]Cl$ (233.8) Ber. Cl 15.16 Gef. Cl 15.2

[140/66]