

3,25 (3 H, s) CH_2OCH_3 ; 3,43 (2 H, t, $J = 6$ Hz) $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$; 3,78 (3 H, s) et 3,88 (3 H, s) pyr.- OCH_3 et COOCH_3 ; 4,9–6,2 (3 H, m) $-\text{CH}=\text{CH}_2$; 6,60 (1 H, dd) H-C(5), 7,87 (1 H, d) H-C(3), 8,12 (1 H, d) H-C(6) ($J_{3,5} = 2,5$ Hz, $J_{5,6} = 5,8$ Hz); 10,23 (~ 1 H, large) NH.

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_5$ (322,35) Calc. C 59,61 H 6,88 N 8,69% Tr. C 59,62 H 7,01 N 8,65%

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. E. Tschitschibabin, Ber. deutsch. chem. Ges. 57, 1168 (1924).
- [2] H. R. Snyder & M. M. Robison, J. Amer. chem. Soc. 74, 4910 (1952).
- [3] A. R. Katritzky & A. J. Waring, J. chem. Soc. 1962, 1544.
- [4] N. P. Buu-Hoi & M. de Leclercq, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 73, 376 (1954); J. Klosa, J. prakt. Chem. [4] 26, 150 (1964).
- [5] K. E. Schulte & J. Witt, Arch. Pharmaz. 291, 298 (1958).
- [6] N. F. Kucherova, V. F. Kucherov & K. A. Kocheshkov, Ž. obšč. Chim. 16, 1706 (1946); E. A. Ingalls & F. D. Popp, J. heterocyclic Chemistry 4, 523 (1967).
- [7] T. P. Pruss & J. Hidalgo, J. pharmaceut. Sci. 54, 888 (1965).
- [8] P. F. Cox & A. A. Bothner-By, J. physic. Chemistry 73, 2466 (1969).
- [9] B. I. Mikhant'ev & E. I. Fedorov, Ž. obšč. Chim. 30, 586 (1960).

108. α -Oximierung von gesättigten Ketonen durch das photochemisch angeregte Nitrit-Ion

von K. Pfoertner

Chemische Forschungsabteilung der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel

Herrn Dr. O. Isler zum 60. Geburtstag gewidmet

(13. IV. 70)

Summary. The photochemical behaviour of the nitrite ion must be considered as being similar to that of the carbonyl group. Like the carbonyl group, the nitrite ion in n, π^* excitation is capable of abstracting hydrogen atoms from various compounds. During this reaction the nitrite ion is reduced to NO. The radicals obtained by abstracting α -H atoms from saturated ketones then react with the NO to give nitroso derivatives which undergo a rearrangement to the corresponding oximes – provided that the same carbon bears further hydrogen atoms.

Dimethylformamide and probably also acetylacetone act as quenchers in this photoreaction, whereas aromatic aldehydes and excess NO do not.

Werden anorganische Anionen in wässriger Lösung mit Licht hinreichender Quantenenergie ($\lambda \leq 265$ nm) bestrahlt, so spalten sie Elektronen ab [1], z. B.



Die Photoreaktion des Nitrit-Ions, über die im folgenden berichtet wird, läuft dagegen bei Anregung mit wesentlich geringeren Quantenenergien ($\lambda = 366$ nm) ab. Diese Tatsache scheint eine primäre Elektronenspaltung auszuschliessen und macht statt dessen eine unmittelbare Beteiligung des elektronisch angeregten Nitrit-Ions an der photochemischen Reaktion wahrscheinlich.

Dabei sind gewisse Analogien im Verhalten des Nitrit-Ions, sowohl bei der Lichtabsorption als auch bei der photochemischen Reaktion, mit dem Verhalten von Carbonylverbindungen nicht zu übersehen. Schon die UV.-Absorptionsspektren

wässriger Alkalinitrit-Lösungen sind denjenigen aliphatischer Carbonylverbindungen sehr ähnlich. Dass diese Ähnlichkeit keine zufällige ist, geht aus der für den Grundzustand des Nitrit-Ions berechneten Ladungsverteilung und aus den zugehörigen Orbitalenergien [2] hervor, sowie aus den experimentell bestimmten Orbitalsymmetrien seiner elektronisch angeregten Zustände [3].

Tabelle 1 soll die Parallelen veranschaulichen und zugleich auch den Unterschied im Verhalten des Nitrit-Ions und der Carbonylgruppe bei der Lichtabsorption deutlich machen. Letzterer besteht nicht darin, dass es sich im einen Fall um ein Ion und im andern Fall um eine elektrisch neutrale Spezies handelt, sondern vielmehr in der unterschiedlichen Molekelsymmetrie.

Die beim Nitrit-Ion, d. h. bei einem dreiatomigen Ion der Symmetrieklasse C_{2v} auftretende asymmetrische Schwingung ermöglicht nämlich zusätzlich zum erlaubten $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang einen zweiten, verbotenen, so dass man im Gegensatz zur Carbonylgruppe beim Nitrit-Ion zwei langwellige Absorptionsbanden beobachtet, die beide zu $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen (unterschiedlicher Symmetrie) gehören.

Tabelle 1. Vergleich des Verhaltens von Nitrit-Ion [3] und Carbonylgruppe [4] bei der Lichtabsorption

Nitrit-Ion NO_2^-	Carbonylgruppe $> \text{C}=\text{O}$
<i>Kurzwellige Absorptionsbande:</i>	<i>Kurzwellige Absorptionsbande:</i>
$\lambda_{\text{max}} = 238 \text{ nm}$ (in H_2O)	$\lambda_{\text{max}} \cong 190 \text{ nm}$
$\epsilon_{\text{max}} = 5380$	$\epsilon_{\text{max}} \cong 1000$
Rotverschiebung mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels	Rotverschiebung mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels
Elektronenübergang: $\pi \rightarrow \pi^*$	Elektronenübergang: $\pi \rightarrow \pi^*$
<i>Erste langwellige Absorptionsbande:</i>	
$\lambda_{\text{max}} = 288 \text{ nm}$ (in H_2O)	
$\epsilon_{\text{max}} = 9,4$	
Lage der Bande unabhängig, Intensität der Bande abhängig von der Polarität des Lösungsmittels	
Elektronenübergang: $n \rightarrow \pi^*$	
<i>Zweite langwellige Absorptionsbande:</i>	<i>Langwellige Absorptionsbande:</i>
$\lambda_{\text{max}} = 355 \text{ nm}$ (in H_2O)	$\lambda_{\text{max}} \cong 280 \text{ nm}$
$\epsilon_{\text{max}} = 22,5$	$\epsilon_{\text{max}} \cong 10$
Blauverschiebung mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels	Blauverschiebung mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels
Elektronenübergang: $n \rightarrow \pi^*$	Elektronenübergang: $n \rightarrow \pi^*$

Während durch n, π^* -Anregung je nach gesättigter Carbonylverbindung in Lösung intra- oder intermolekulare Reduktion der Carbonylverbindung sowie Spaltung nach dem Reaktionstyp *Norrish II* möglich ist, war für den energieärmsten $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang ($\lambda_{\text{max}} = 355 \text{ nm}$) des Nitrit-Ions auf Grund seiner Struktur nur die intermolekulare Reduktion zu erwarten.

Wir haben daher versucht, mit dem durch Licht der Wellenlänge 366 nm elektronisch angeregten Nitrit-Ion von verschiedenen organischen Verbindungsklassen Wasserstoff-Atome zu abstrahieren. Dabei haben wir u. a. eine neue Photoreaktion gefunden, die mit der Abstraktion eines α -H-Atoms von gesättigten Ketonen beginnt und z. B. mit Aceton in folgender Weise verläuft:

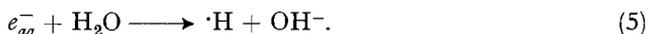


Die Vereinigung des NO mit dem organischen Radikal zur Nitrosoverbindung und deren spontane Umlagerung in das entsprechende Oxim schliessen sich an:



Rein thermisch lässt sich diese Reaktionsfolge Gl. (2) bis Gl. (4) nicht auslösen.

Die Tatsache, dass man bei Bestrahlung wässriger Alkalinitrit-Lösungen in Abwesenheit organischer Wasserstoff-Donatoren keine pH-Änderung beobachtet, spricht neben der geringen Anregungsenergie gegen eine primäre Elektronenabspaltung vom Nitrit-Ion. Nach *Matheson et al.* [1] sollte nämlich das hydratisierte Elektron mit dem Wasser in der Weise reagieren, dass auch dann eine pH-Erhöhung auftreten müsste, wenn kein organischer Wasserstoff-Donator zugegen ist:



Auch liesse sich eine mit dem H-Atom beginnende hypothetische Folge radikalischer Reaktionen schwerlich mit der hohen Spezifität der Photoreaktionen des langwellig angeregten Nitrit-Ions in Einklang bringen. Denn das Nitrit-Ion vermag, ähnlich wie gewisse aliphatische und aromatische Ketone, photochemisch von tertiären Alkoholen leichter ein H-Atom zu abstrahieren als von sekundären, und von sekundären Alkoholen leichter als von primären¹⁾.

Andererseits reagiert das Nitrit-Ion im UV.-Licht nicht mit dem aktiven Wasserstoff aromatischer Aldehyde. Dass hierfür kein Löscheffekt (Quencher-Effekt) der aromatischen Aldehyde, sondern das spezifische Verhalten des angeregten Nitrit-Ions verantwortlich ist, konnten wir dadurch zeigen, dass die Photoreaktion des Nitrit-Ions mit Aceton nach Gl. (2) auch in Gegenwart dieser Aldehyde abläuft²⁾.

An der Reaktionsfolge Gl. (2) bis Gl. (4) ist bemerkenswert, dass alle Reaktionsprodukte, also NO, die organischen Radikale und die OH⁻-Ionen, in äquimolaren Mengen auftreten. Durch pH-Messungen lässt sich daher der Fortgang der Reaktion überwachen³⁾. Interessant ist ferner, dass das bei der Wasserstoff-Abstraktion von

¹⁾ Bestimmt durch Messung der pH-Werte nach gleichen Bestrahlungszeiten in Gegenwart von Methanol, Äthanol und Isopropanol. Die Reaktionsprodukte wurden in diesen Fällen nicht isoliert.

²⁾ Mit zunehmender Hydroxyl-Ionen-Konzentration nach Gl. (2) findet eine Aldolkondensation des aromatischen Aldehyds mit dem Aceton statt. Der entstehende sekundäre Alkohol spaltet sofort Wasser ab und man isoliert das entsprechende α,β -ungesättigte Keton (siehe dazu *Nielsen & Houlikan* [5]).

³⁾ Um das UV.-Licht weitgehend zu absorbieren, mussten wegen der in diesem Bereich niedrigen molaren Extinktionskoeffizienten relativ hohe Nitrit-Konzentrationen eingesetzt werden. Da auch ein Keton-Überschuss verwendet wurde, ergab sich eine Gerade, d.h. eine pseudonulle Reaktionsordnung, als im Falle des Acetons die aus den gemessenen pH-Werten errechneten Mole Hydroxyl-Ionen gegen die Bestrahlungszeit aufgetragen wurden. (Scheinbare Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den Anfangskonzentrationen der Reaktionspartner.) Innerhalb der Genauigkeit, mit der nach Beendigung der Reaktion die Menge Isonitrosoacetone ermittelt werden konnte, stimmt sie gut mit der aus der letzten pH-Messung errechneten Menge Hydroxyl-Ionen überein, d.h. fast alle Radikale haben mit NO reagiert.

organischen Molekeln entstehende NO nicht als Löscher für den Anregungszustand des Nitrit-Ions wirkt. Das liess sich dadurch feststellen, dass die Ausbeute der α -Oximierung von Aceton durch die Einspeisung von NO während der Photoreaktion nicht vermindert wird.

Man isoliert nur das Oxim, da sich die zuerst entstehende Nitrosoverbindung sofort in dieses umlagert. Die bei Raumtemperatur, d.h. ohne nennenswerte Aktivierungsenergie erfolgende Umlagerung von gesättigten Nitrosoverbindungen in die entsprechenden Oxime ist für Verbindungen mit labilen Wasserstoff-Atomen am gleichen C-Atom schon früher von anderen Autoren [6] gefordert worden. In unserem Fall sind die betreffenden Wasserstoff-Atome durch die benachbarte Carbonylgruppe aktiviert.

Die Bestrahlungen wässriger Alkalinitrit-Lösungen wurden in Gegenwart folgender Ketoverbindungen durchgeführt:

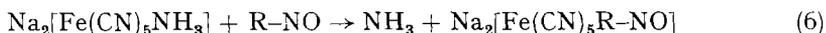
1. Aceton gibt in guter Ausbeute 2-Oxopropanal-1-oxim, das sog. Isonitrosoacetone.
2. Beim Methyläthylketon wird der Wasserstoff ausschliesslich von der CH_2 -Gruppe abstrahiert. Dementsprechend erhält man das Monoxim des Diacetyls, während das durch Angriff auf die α -Methylgruppe zu erwartende 2-Oxo-butanal-1-oxim nicht nachgewiesen werden konnte. Die Oxim-Ausbeute war erheblich geringer als im Falle des Acetons, obwohl auch hier eine deutliche pH-Erhöhung beobachtet werden konnte.
3. Um die in jedem Fall primär entstehende Nitrosoverbindung in die Hand zu bekommen, setzten wir Diisopropylketon ein, an dessen α -ständigem tertiären C-Atomen keine Umlagerung in das Oxim mehr möglich ist. Diisopropylketon ist jedoch in wässrigen Nitrit-Lösungen unlöslich. Verwendet man Methanol oder Dioxan als Lösungsvermittler, so reagiert das photochemisch angeregte Nitrit-Ion nur mit diesen, während das Diisopropylketon unverändert bleibt. Auch Pyridin ist als Lösungsvermittler ungeeignet, da es in undefinierter Weise (Polymerisation) von dem bestrahlten Nitrit-Ion angegriffen wird. Dimethylformamid unterdrückt dagegen jegliche Reaktion. Es wirkt also als Löscher, wie wir durch das Ausbleiben von Oximbildung und pH-Erhöhung beim Aceton in Gegenwart von Dimethylformamid beweisen konnten.
4. Bei Ersatz einer Methylgruppe des Acetons durch eine Carboxylgruppe erfolgt durch das angeregte Nitrit-Ion keine Wasserstoff-Abstraktion mehr. Das ist an der Konstanz des pH-Wertes während der Nitrit-Bestrahlung in Gegenwart des Natriumsalzes der Brenztraubensäure deutlich zu erkennen.
5. Obwohl in wässriger Lösung nur ca. 15% des Acetylacetons in der Enolform vorliegen [7], tritt keine pH-Änderung ein. Das ist in diesem Fall möglicherweise darauf zurückzuführen, dass wenigstens eines der beiden Tautomeren als Löscher wirkt.
6. Im Gegensatz zum Acetylaceton ist mit Acetessigester eine Photoreaktion des Nitrit-Ions möglich, wie die während der Bestrahlung festgestellte pH-Erhöhung zeigt. Es konnte aber weder ein Oxim noch eine Nitrosoverbindung nachgewiesen werden.

Die Gl. (4) der photochemischen α -Oximierung gesättigter Ketone durch das Nitrit-Ion wurde als Gleichgewichtsreaktion formuliert, weil wir in den Lösungen des

Tabelle 2. Übersicht über die Photoreaktionen des Nitrit-Ions mit Ketonverbindungen

Eingesetzte Ketonverbindung	Reaktionsprodukte
CH_3COCH_3	$\text{CH}_3\text{COC} \begin{array}{l} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{NOH} \end{array} \quad \text{OH}^-$
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{COCCH}_3 \begin{array}{l} \parallel \\ \text{NOH} \end{array} \quad \text{OH}^-$
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \quad \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \quad \diagup \\ \text{H}-\text{CCOC}-\text{H} \\ \diagup \quad \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	keine Reaktion (?)
$\text{CH}_3\text{COCOO}^-$	keine Reaktion
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	keine Reaktion
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	OH^-

Isonitrosoacetons und des Diacetylmonoxims immer die zugehörige Nitrosoverbindung nachweisen konnten. Nach Feigl *et al.* [8] liefert nämlich Dinatrium-pentacyanoamminferrat mit Nitrosoverbindungen tief gefärbte Komplexe vom Typ des Dinatrium-nitrosylpentacyanoferrates (Nitroprussidnatrium):



Während aber eine wässrige Lösung des Eisenpentacyanoammin-Komplexes z. B. beim Vereinigen mit einer alkoholischen Lösung von Nitrosobenzol augenblicklich die charakteristische Violettfärbung gibt, bewirken Lösungen von Isonitrosoaceton oder Diacetylmonoxim eine langsame Verfärbung dieser Art, die erst nach 1–2 Minuten ihre grösste Farbtiefe erreicht hat. Das bedeutet, dass die nach Gl. (6) unter Ausbildung des gefärbten Komplexes abreagierende Nitrosoverbindung im Sinne des Gleichgewichtes Gl. (4) erst allmählich aus dem Oxim zurückgebildet wird.

Für die Durchführung der Versuche danke ich Herrn K. Schaffner, für die Aufnahme und Interpretation der Spektren den Dres. W. Arnold und W. Vetter und ihren Mitarbeitern, sowie für die Analysen dem Mikroanalytischen Laboratorium unserer Firma (Leitung Dr. A. Dirscherl).

Experimenteller Teil

Allgemeines. Die UV.-Bestrahlungen wurden in zwei verschiedenen Apparaturen durchgeführt: Apparat I hatte ein Ringmantelgefäss aus Quarzglas mit einer wirksamen Schichtdicke von 1 cm, in welchem die zu bestrahlende Lösung mit Hilfe einer Teflon-Membranpumpe an der Lichtquelle vorbeibewegt wurde. Die Lösung zirkulierte zwischen Photoreaktor und externem Vorratsgefäss. Die Emission der Quecksilber-Hochdrucklampe Q 600 (Hanau), 180 Watt, beschränkte sich im wesentlichen auf die Linien 265, 297, 302, 313 und 366 nm. Die Anregung der Nitrit-Ionen erfolgte ausschliesslich mit der Linie 366 nm, da für alle anderen Quecksilber-Linien das im Überschuss anwesende Keton als inneres Filter wirkte. Unter den angegebenen Bedingungen (Konzentration, Schichtdicke) wurden vom Alkalinitrit 98,4% des eingestrahlt Lichtes der Wellenlänge 366 nm absorbiert.

Um eine Sensibilisatorwirkung des jeweils anwesenden Ketons auszuschliessen und weil in einem Fall (Methyläthylketon) durch die Anregung der Carbonylgruppe in geringerem Umfang Nebenreaktionen aufgetreten waren, wurden einige Versuche in einer zweiten Bestrahlungs-

apparatur aus Pyrexglas wiederholt und andere nur in dieser durchgeführt. Apparatur II war so beschaffen, dass eine Quecksilber-Hochdrucklampe von 70 Watt (Q 81, Hanau) mit einem mit Leitungswasser durchflossenen Kühlmantel in die zu bestrahlende Lösung eintauchte. Diese wurde nur durch hindurchperlegendes Inertgas bewegt. Die wirksame Schichtdicke betrug 0,5 cm. Zur Eliminierung aller Strahlung unterhalb 310 nm befanden sich zwischen Lampe und Bestrahlungsgut insgesamt 4 mm Pyrexglas. Unter den angegebenen Bedingungen (Konzentration, Schichtdicke) wurden vom Alkalinitrit 95% des eingestrahlichten Lichtes der Wellenlänge 366 nm absorbiert.

Bei allen Photoreaktionen wurde T-Argon (99,99-proz.) von der Carba AG als Schutzgas verwendet. Wenn nicht anders angegeben, wurden die Bestrahlungsversuche mit *p. a.-Merck*-Substanzen vorgenommen.

Zur *pH-Kontrolle der bestrahlten Lösungen* stand uns ein pH-Meter Type E 3000 B mit Glas-elektrode Type U von der Firma Metrohm zur Verfügung.

1. *Alkalinitrit-Bestrahlung in Gegenwart von Aceton.* 6 g NaNO₂ und 200 ml Aceton wurden in 800 ml dest. Wasser gelöst und 3 h bei 20°C in Apparatur I bestrahlt. Die DC.-Kontrolle zeigte nur ein Reaktionsprodukt an. Nach Abziehen des Acetons i. V. wurde die Lösung mit einigen Tropfen verd. Salzsäure neutralisiert und erschöpfend ausgeäthert. Die Ätherphase wurde über Natriumsulfat getrocknet und i. V. abgedampft. Der feste Rückstand ergab nach der Sublimation i. V. 2,05 g einer Verbindung, die durch Vergleich der spektroskopischen Daten, durch Misch-Smp. und durch DC.-Vergleich mit 2-Oxopropanal-1-oxim (Isonitrosoaceton) identifiziert wurde, welches wir nach Fréon [9] durch Einwirkung von Schwefelsäure auf das Kaliumsalz der Acetessigsäure in Gegenwart von Natriumnitrit hergestellt hatten. – Farblose Kristalle, Smp. 64° (unkorr.). MS.-Signale⁴⁾ bei *m/e* 87 (11%, M⁺), 72 (4%), 69 (7%), 54 (6%), 43 (100%). 60-MHz-NMR.⁵⁾: Singlett bei 2,33 ppm (3 H), ¹³C-H-Kopplung 128 Hz; Singlett bei 7,5 ppm (1 H) und scharfes Singlett bei 12,44 ppm (NOH).

C₃H₅NO₂ (87,08) Ber. C 41,38 H 5,79 N 16,09% Gef. C 41,49 H 5,80 N 16,01%

2. *Der Einfluss von NO auf die photochemische α-Oximierung von Aceton.* Zunächst wurden 3 g NaNO₂ und 150 ml Aceton in 200 ml dest. Wasser gelöst und ohne NO-Zusatz 1,5 h bei 10° in Apparatur II (Pyrex-Filter) bestrahlt. Die Aufarbeitung wie oben ergab 0,150 g Isonitrosoaceton. Wie bei 1. wurden keine Nebenprodukte beobachtet. Dann wurde ein gleicher Ansatz, ebenfalls in Apparatur II, in der Weise bestrahlt, dass dem durch die Reaktionslösung hindurchperlegenden Argon schon einige Minuten vor und während der ganzen Belichtung NO beigemischt wurde. Dementsprechend war die Lösung nach Beendigung der Reaktion schwach sauer und wurde vor der oben beschriebenen Aufarbeitung mit Sodalösung neutralisiert. Ausbeute: 0,145 g Isonitrosoaceton, d. h. innerhalb der erzielbaren Messgenauigkeit kein Einfluss des NO auf die Photoreaktion.

3. *Alkalinitrit-Bestrahlung in Gegenwart von Methyläthylketon.* 6 g NaNO₂ und 200 ml Methyläthylketon (*puriss. Fluka*) wurden in 800 ml dest. Wasser gelöst und 3 h bei 20° in Apparatur I bestrahlt. Das Methyläthylketon wurde i. V. abdestilliert, die zurückbleibende wässrige Lösung mit wenig verd. Salzsäure neutralisiert und nach Sättigung mit Natriumchlorid erschöpfend ausgeäthert. Anschliessendes Trocknen über Natriumsulfat und Abziehen des Äthers i. V. ergab ein gelbes Öl. Da die DC.-Kontrolle der Bestrahlungslösung ausser einem Hauptprodukt noch zwei stärker polare Nebenprodukte angezeigt hatte, wurde das Öl an Kieselgel 0,05–0,2 mm (*Merck*) chromatographiert. Eluiert wurde beginnend mit reinem Benzol, dann mit zunehmendem Aceton-gehalt von 1–5 Vol.-%. Das isolierte, einheitliche Hauptprodukt wurde aus hochsied. Petroläther umkristallisiert und durch seine spektroskopischen Daten als 2,3-Butandion-monoxim (Diacetylmonoxim) identifiziert. Ausbeute 0,3 g. Farblose Kristalle, Smp. 73° (unkorr.). MS.-Signale bei *m/e* 101 (14%, M⁺), 58 (6%), 43 (100%). 60-MHz-NMR.: Singlette der beiden Methylgruppen bei 2,00 und 2,40 ppm und ein breites Singlett bei 9,03 ppm (NOH).

C₄H₇NO₂ (101,10) Ber. C 47,52 H 6,98 N 13,85% Gef. C 47,59 H 6,99 N 13,93%

Wiederholung der α-Oximierung von Methyläthylketon in Apparatur II (Pyrex-Filter) ergab das gleiche Produkt, jedoch traten die bei Bestrahlung mit dem gesamten Spektrum der Quecksilber-Hochdrucklampe in Apparatur I beobachteten Nebenprodukte nicht mehr auf.

⁴⁾ Die Massenspektren wurden mit dem Gerät MS-9 (*AEI*, Manchester) aufgenommen.

⁵⁾ Alle NMR.-Spektren mit Dimethylsulfoxid-Lösungen, interner Standard Tetramethylsilan (0 ppm).

4. *Alkalinitrit-Bestrahlung in Gegenwart von Diisopropylketon.* 5 g NaNO_2 und 3 g Diisopropylketon (97-proz., *Fluka*) wurden in einer Mischung aus 150 ml dest. Wasser und 200 ml Methanol gelöst und 5 h bei 6° in Apparatur II (Pyrex-Filter) bestrahlt. Die Lösung blieb farblos, wurde aber alkalisch (Photoreaktion des Nitrits mit dem Methanol). Das Diisopropylketon wurde unverändert zurückgewonnen. Sowohl durch DC.-Kontrolle der Bestrahlungslösung als auch durch Kontrolle des nach dem Ausäthern zurückbleibenden Öls mit dem Reagenz nach *Feigl* [8] liess sich keine Nitrosoverbindung nachweisen.

Wiederholung des Ansatzes mit Pyridin an Stelle des Methanols ergab eine starke Braunfärbung, die in Abwesenheit des Diisopropylketons gleichermassen auftrat. Wurde das Methanol durch Dimethylformamid ersetzt, so blieb der pH-Wert der Lösung während der Bestrahlung konstant. Keine Reaktion.

5. *Alkalinitrit-Bestrahlung in Gegenwart von Brenztraubensäure-Na-Salz.* 3 g NaNO_2 wurden in 100 ml dest. Wasser gelöst, desgleichen 3,5 g Brenztraubensäure (99-proz., *Fluka*) in 250 ml dest. Wasser. Letztere Lösung wurde mit verd. Natronlauge neutralisiert, dann wurden beide Lösungen vermischt und 4 h bei 8° in Apparatur II bestrahlt. Es wurde keine pH-Änderung festgestellt und die DC.-Kontrolle ergab keine neuen Produkte.

6. *Alkalinitrit-Bestrahlung in Gegenwart von Acetylaceton.* 3 g NaNO_2 und 50 ml Acetylaceton wurden in 300 ml dest. Wasser gelöst und 4 h bei 8° in Apparatur II bestrahlt. Es wurde keine pH-Änderung festgestellt und die DC.-Kontrolle ergab keine neuen Produkte.

7. *Alkalinitrit-Bestrahlung in Gegenwart von Acetessigester.* 6 g NaNO_2 und 20 ml Acetessigsäure-äthylester wurden in 900 ml dest. Wasser gelöst und 3 h bei 20° in Apparatur I bestrahlt. Gelbfärbung der Bestrahlungslösung sowie eine nicht sehr ausgeprägte pH-Erhöhung zeigten eine Photoreaktion an, jedoch konnte weder im DC. noch mit dem Reagenz nach *Feigl* [8] (im Ätherauszug) ein Oxim oder eine Nitrosoverbindung nachgewiesen werden.

8. *Nachweis des Gleichgewichtes $>C=NOH \rightleftharpoons >CHNO$.* Zur Darstellung des Dinatriumpentacyanoamminferates, welches zum Nachweis von Nitrosoverbindungen dient, wurde nach *Feigl* [8] Dinatrium-nitrosylpentacyanoferrat mit der dreifachen Menge konz. Ammoniak übergeben und 24 h bei -18° stengelassen. Dann verdünnte man mit Äthanol. Nach dem Abnutschen der hellgelben Kristalle wurde mit Alkohol nachgewaschen. Eine frisch bereitete wässrige Lösung dieser Verbindung wurde mit den wässrigen Lösungen von Isonitrosoaceton und von Diacetylmonoxim versetzt: langsame Violett-färbung, die nach 1–2 Minuten etwa die gleiche Farbtiefe erreichte, wie sie unmittelbar nach der Vereinigung mit einer alkoholischen Lösung von Nitrosobenzol auftrat.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *M. S. Matheson, W. A. Mulac & J. Rabani*, J. phys. Chemistry 67, 2613 (1963).
- [2] *K. L. McEwen*, J. chem. Physics 34, 547 (1961); *H. Betsuyaku*, *ibid.* 50, 3118 (1969).
- [3] *S. J. Strickler & M. Kasha*, J. Amer. chem. Soc. 85, 2899 (1963).
- [4] *J. W. Sidman*, Chem. Reviews 58, 689 (1958).
- [5] *A. T. Nielsen & W. J. Houlihan*, Organic Reactions 16, 28 (1968).
- [6] *J. Heiklen & N. Cohen*, in «Advances in Photochemistry», Vol. 5, S. 311, Herausgeber *W. A. Noyes jr., G. S. Hammond & J. N. Pitts jr.*, Interscience Publ., New York 1968.
- [7] *A. E. Gillam & E. S. Stern*, «Electronic Absorption Spectroscopy», S. 259, Edward Arnold Ltd., London 1958.
- [8] *F. Feigl, V. Angerer & O. Frehden*, Mikrochem. 15, 181 (1934).
- [9] *P. Fréon*, Ann. Chim. 11, 453 (1939).