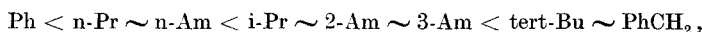


## Über die Pyrolyse von Acylnitriten<sup>1)</sup>

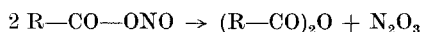
Von W. PRITZKOW und H. NITZER<sup>2)</sup>

### Inhaltsübersicht

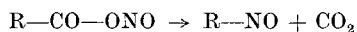
Durch Umsetzung der Silbersalze von Carbonsäuren mit NOCl wurden 14 Acylnitrite hergestellt. Die Verbindungen besitzen reproduzierbare Zersetzungspunkte, die zwischen 50 und 125° liegen. In Chlorbenzol als Lösungsmittel zersetzen sie sich nach I. Ordnung mit Aktivierungsenthalpien um 30 kcal/Mol und Aktivierungsentropien um + 10 cal/Mol · Grad. Die Zersetzungsgeschwindigkeit von Acylnitriten R—COONO steigt bei Variation von R in der Reihe



ist also um so größer, je stabiler R als Radikal ist. Bei der Zersetzung in Chlorbenzol oder o-Dichlorbenzol steht die Disproportionierung nach



im Vordergrund, in der Gasphase bei etwa 200° findet fast ausschließlich eine radikalische Nitrosodecarboxylierung nach



statt.

Acylnitrite wurden erstmals von FRANCESCONI und CIALDEA<sup>3)</sup> durch Umsetzung von Silbersalzen mit Nitrosylchlorid hergestellt:



Später gewann FERRARIO<sup>4)</sup> Acylnitrite auch aus Säurechloriden und Silbernitrit.

In neuerer Zeit wurden einige Perfluoracylnitrite durch Umsetzung von Silber-<sup>5)</sup> oder Quecksilbersalzen<sup>6)</sup> von Perfluorcarbonsäuren mit NOCl sowie

<sup>1)</sup> Vorgetragen auf der Chemiedozententagung der DDR am 26. 4. 1963 in Greifswald.

<sup>2)</sup> H. NITZER, Dissertation, TH Merseburg 1963.

<sup>3)</sup> L. FRANCESCONI u. U. CIALDEA, Gazz. chim. ital. **34**, I, 435 (1904).

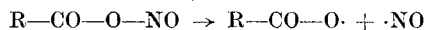
<sup>4)</sup> E. FERRARIO, Gazz. chim. ital. **40**, II, 95 (1910).

<sup>5)</sup> R. N. HASZELDINE u. J. JANDER, J. chem. Soc. (London) **1953**, 4172; R. E. BANKS, R. N. HASZELDINE u. M. K. McCREATH, Proc. chem. Soc. (London) **1961**, 64; C. W. TAYLOR, T. J. BRICE u. R. L. WEAR, J. org. Chemistry **27**, 1064 (1962).

<sup>6)</sup> M. A. RAKSCHA u. N. N. JAROWENKO, J. allg. Chem. (russ.) **32**, 273 (1962).

durch Umsetzung von Perfluorcarbonsäureanhydriden mit  $N_2O_3$ <sup>7)</sup> oder  $NOCl$ <sup>8)</sup> dargestellt.

Man sollte erwarten, daß sich Acylnitrite bei höheren Temperaturen unter Spaltung der O—N-Bindung und Decarboxylierung zersetzen, wobei letzten Endes Nitrosoalkane oder die ihnen tautomeren Oxime entstehen müßten:

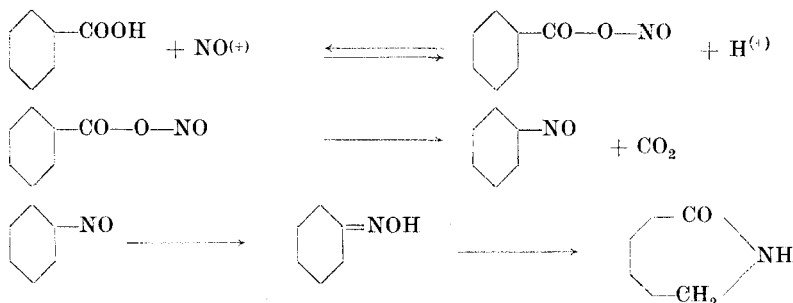


Diese Reaktion, die dem thermischen Zerfall von Diacylperoxyden<sup>9)</sup> und Perestern<sup>10)</sup> sowie dem HUNSDIECKER-Abbau<sup>11)</sup> ganz analog ist, konnte am Beispiel einiger Perfluoracylnitrite tatsächlich realisiert werden: bei der Zersetzung in der Gasphase bei etwa 200° wurden die erwarteten Perfluornitrosoalkane erhalten<sup>5)</sup>.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über den Mechanismus der Nitrosodecarboxylierung von Hexahydrobenzoesäure zu Caprolactam<sup>12)</sup>



interessierte uns die Frage, ob diese Reaktion möglicherweise über das entsprechende Acylnitrit und dessen radikalische Decarboxylierung verläuft:



<sup>7)</sup> D. E. RICE u. G. H. CRAWFORD, *J. org. Chemistry* **28**, 872 (1963).

<sup>8)</sup> J. D. PARK, R. W. ROSSER u. J. R. LACHER, *J. org. Chemistry* **27**, 1462 (1962).

<sup>9)</sup> Literaturzusammenstellung s. H. HART u. R. A. CIPRIANI, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 3697 (1962).

<sup>10)</sup> P. D. BARTLETT u. R. R. HIATT, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 1398 (1958); P. D. BARTLETT u. C. RÜCHARDT, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 1756 (1960).

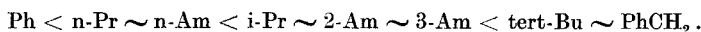
<sup>11)</sup> H. HUNSDIECKER u. C. HUNSDIECKER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **75**, 291 (1942); C. V. WILSON, *Org. Reactions* **9**, 332 (1957).

<sup>12)</sup> Belg. P. 582793 v. 18. 9. 1958 der Snia Viscosa AG; W. MUENCH, *Chim. e Ind. (Milano)* **44**, 636 (1962).

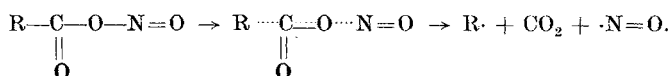
Wir stellten nach der Methode von FRANCESCONI und CIALDEA eine Reihe von Acylnitriten dar und untersuchten ihre thermische Beständigkeit. Erwartungsgemäß tritt schon bei relativ niederen Temperaturen stürmische Zersetzung ein (Tab. 1). Lösungen der Acylnitrite in Chlorbenzol oder *o*-Dichlorbenzol zersetzen sich unter Gasentwicklung, wobei die Reaktion bis zu 50% Umsatz nach I. Ordnung verläuft:

$$RG = k[\text{Acylnitrit}].$$

Die Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Zersetzungsgeschwindigkeit von Acylnitriten des Typs R—COONO steigt bei Variation von R in der Reihe



Dies ist gleichzeitig die Reihenfolge, in der die Stabilität des Radikals R· steigt. Die kinetischen Daten sprechen demnach für einen der Perester-Zersetzung<sup>9)</sup> ähnlichen Reaktionsmechanismus, bei dem die Spaltung der O—N- und der C—C-Bindung im Acylnitrit synchron verlaufen:

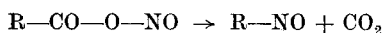


Bei der Analyse der gasförmigen Produkte der Acylnitrit-Zersetzung erkennt man, daß die Reaktion nicht einheitlich nach dem hier angenommenen Schema verlaufen kann. Es entstehen nämlich nur 30–40% d. Th. an CO<sub>2</sub>, daneben werden 20–50% Stickoxyde und 10–30% Stickstoff gebildet.

Dementsprechend liefert auch die Aufarbeitung der flüssigen Zwischenprodukte nur in untergeordnetem Maße die erwarteten Oxime. Als Hauptprodukte findet man die den Acylnitriten entsprechenden Carbonsäureanhydride, die offensichtlich durch Disproportionierung nach



entstehen. Diese Reaktion wurde schon von FRANCESCONI und CIALDEA<sup>2)</sup> am Beispiel des Benzoylnitrits beobachtet, sie führt anscheinend zu einem Gleichgewicht, da man ja Perfluoracylnitrite aus den Anhydriden und N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> darstellen kann<sup>6)</sup>. Außer Carbonsäureanhydriden lassen sich niedere Carbonsäuren nachweisen, die wohl bei der Oxydation der nach



gebildeten Nitroverbindungen (bzw. der tautomeren Oxime) durch Stickoxyde entstehen. Die primären Decarboxylierungsprodukte ließen sich meist nicht isolieren; nur bei der Zersetzung von Isobutyrylnitrit konnte das erwartete Acetonoxim nachgewiesen werden.

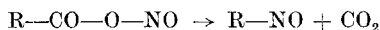
Tabelle 1  
Zersetzungstendenz von Acylnitriten

R in R—CO—O—NO	Zersetzungs- temperatur °C	kinetische Daten der Zersetzung in Chlorbenzol als Lösungsmittel		
		$k_1 \cdot 10^4$ bei 100° sec <sup>-1</sup>	$\Delta H^*$ kcal/Mol	$\Delta S^*$ cal/Mol · Grad
Ph	122	0,33	33,8	+ 11,1 <sup>a)</sup>
n-Pr	105	2,8	33,0	+ 13,2
n-Bu	100	—	—	—
n-Am	105	2,8	32,9	+ 12,8
n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	100	—	—	—
n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	103	—	—	—
n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	103	—	—	—
i-Pr	65	22,4	30,7	+ 11,2
2-Am	65	17,0	27,7	+ 9,1
3-Am	68	32,0	29,4	+ 8,3
cyclo-C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>	60	9,2	30,0	+ 7,8 <sup>a)</sup>
cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	60	18,0	28,5	+ 4,8
tert-Bu	55	282	28,8	+ 11,1
PhCH <sub>2</sub> <sup>b)</sup>	55	118	25,1	- 0,6 <sup>a)</sup>

a) o-Dichlorbenzol als Lösungsmittel.

b) nicht destilliertes Produkt.

Wegen des wenig übersichtlichen Verlaufes der Reaktion in Lösung untersuchten wir die Zersetzung von Acylnitriten im strömenden System in der Gasphase, wobei Argon als Trägergas benutzt wurde. Bei etwa 200° und mittleren Verweilzeiten von 30—40 Sekunden bildete sich nahezu die theoretische Menge an Kohlendioxyd, und die nach



erwarteten Nitrosoverbindungen bzw. Oxime konnten in Ausbeuten zwischen 40 und 60% isoliert werden (Tab. 2). Die in der Flüssigphase beobachteten unerwünschten Nebenreaktionen traten nicht oder doch nur in untergeordnetem Maße auf.

Da die wichtigste Nebenreaktion in der flüssigen Phase, die Disproportionierung zu Säureanhydrid und N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, eine Gleichgewichtsreaktion ist, scheint auf Grund unserer Ergebnisse ein radikalischer Mechanismus der Nitrosodecarboxylierung von Hexahydrobenzoesäure nicht ausgeschlossen. Hexahydrobenzoylnitrit liefert bei der thermischen Zersetzung Bisnitrosocyclohexan, dieses geht in saurem Milieu ins tautomere Oxim über<sup>13)</sup>, das

<sup>13)</sup> E. MÜLLER, D. FRIES u. H. METZGER, Chem. Ber. 88, 1891 (1955); E. MÜLLER u. Mitarb., Angew. Chem. 71, 229 (1959).

Tabelle 2  
Zersetzung von Acylnitriten in der Gasphase im Argon-Strom

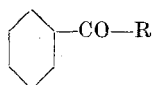
R in R—CO—O—NO	Konzentration Vol.-%	Pyrolyse- temperatur °C	Zersetzungsprodukte (Mol %) <sup>a)</sup>		
			CO <sub>2</sub>	R—NO	Säuren
n-Pr	4,8	205	87	74 Oxim	13 C <sub>2</sub> —C <sub>4</sub>
n-Am	1,7	200	75	48 Oxim	23 C <sub>2</sub> —C <sub>6</sub>
i-Pr	6,3	180	86	61 Oxim	9 C <sub>2</sub> + i-C <sub>4</sub>
cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	0,25	205	100	49 Bisnitrosoverb.	—
tert-Bu	4,3	200	98	64 Bisnitrosoverb.	—

a) analytisch bestimmte Ausbeuten.

dann zu Caprolactam umgelagert wird. Gegen den Verlauf über das Acylnitrit sprechen aber das Geschwindigkeitsgesetz der Nitrosodecarboxylierung

$$RG = k_2[H_2S_2O_7][\text{Hexahydrobenzoesäure}],$$

in das die Nitrosylschwefelsäurekonzentration gar nicht eingeht<sup>14)</sup>, und die Größenordnung der Reaktionsgeschwindigkeit. Die Halbwertszeit der thermischen Zersetzung von Hexahydrobenzoylnitrit beträgt bei 80° etwa 65 Minuten. Die Halbwertszeit der Nitrosodecarboxylierung von Hexahydrobenzoesäure unter technischen Bedingungen (1 Mol Hexahydrobenzoesäure + 1 Mol NOHSO<sub>4</sub> + 1 Mol H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) beträgt demgegenüber bei 80° nur etwa 3 sec<sup>14)</sup>. Weiter spricht gegen den Verlauf über das Acylnitrit die Tatsache, daß man in die Nitrosodecarboxylierung an Stelle der Hexahydrobenzoesäure auch deren Ester sowie Ketone des Typs



einsetzen kann<sup>12)</sup>.

## Beschreibung der Versuche

### Darstellung der Acylnitrite

1. Unter Verwendung von Lösungsmitteln: Das wasserfreie Silbersalz wird im absolut trockenen Lösungsmittel (CCl<sub>4</sub> oder CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) suspendiert. Dazu wird unter Rühren bei etwa -10° in 10proz. Überschuß eine 30proz. Lösung von redestilliertem NOCl im selben Lösungsmittel getropft. Nach Istündigem Rühren ohne Kühlung saugt man das ausgeschiedene Silberchlorid auf einer Frittennutsche ab. Nach Abdestillieren des überschüssigen NOCl und des Lösungsmittels wird das Acylnitrit durch zweifache Vakuumdestillation gereinigt, wobei die Temperatur des verwendeten Wasserbades mindestens 10° unter der in Tab. 1 angegebenen Zersetzungstemperatur liegen soll.

<sup>14)</sup> K. KRETSCHMANN, Dissertation, TH Merseburg 1963.

2. Ohne Lösungsmittel: 0,2 Mol des wasserfreien Silbersalzes werden bei etwa  $-30^{\circ}$  spatelspitzenweise unter gutem Rühren in 0,6 Mol NOCl eingetragen. Die Reaktion ist sehr heftig, und man benötigt deshalb für den 0,2 Mol-Ansatz etwa 3 Stunden. Nach Ende der Reaktion destilliert man das überschüssige NOCl und dann das Acylnitrit ab. Das AgCl verbleibt im Destillationsrückstand. Das Acylnitrit wird redestilliert.

Die Eigenschaften der Acylnitrite sowie ihre Analysenwerte sind in Tab. 3 zusammengestellt. Das Phenylacetylnitrit konnte wegen seines relativ hohen Siedepunktes und seiner niedrigen Zersetzungstemperatur nicht destilliert werden, seine Reinheit war dementsprechend geringer als die der anderen Acylnitrite.

### Kinetische Messungen

5 ml einer 1 m Lösung des jeweils zu untersuchenden Acylnitrits in Chlorbenzol bzw. o-Dichlorbenzol wurden in einen doppelwandigen Kolben gegeben, der mit einem Rückflußkühler und einem Magnetrührer ausgerüstet war. Der Mantel des Kolbens wurde von einer Thermostatenflüssigkeit mit der jeweils gewünschten Temperatur durchströmt. Vor Beginn jedes Versuchs wurde die gesamte Apparatur mit trockenem Argon gespült. Der Kühler war mit einer Gasbürette verbunden, die Gasentwicklung wurde in Abhängigkeit von der Reaktionszeit verfolgt. Die Auswertung erfolgte in bekannter Weise auf Grund der Gleichung:

$$\log \frac{V_{\infty} - V}{V_{\infty}} = 0,4343 \cdot k \cdot t.$$

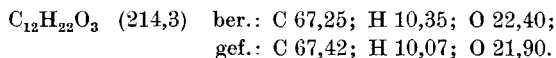
Die kinetischen Versuche wurden jeweils bei drei verschiedenen Temperaturen im Bereich zwischen  $50^{\circ}$  und  $130^{\circ}$  durchgeführt, aus den Ergebnissen wurden die in Tab. 1 zusammengestellten Daten berechnet.

### Aufarbeitung der Reaktionsprodukte der Flüssigphasezersetzung

n-Caproylnitrit: Eine Lösung von 1 Mol (145 g) des Nitrits in 900 ml Chlorbenzol wurde 6 Stunden lang unter Rühren auf  $100^{\circ}$  erhitzt.

Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurden 93,6 g Rückstand mit einem Stickstoffgehalt unter 0,5% erhalten. Dieser Rückstand destillierte bei  $35-152^{\circ}/18$  bis 19 Torr, wobei zwei Hauptfraktionen ( $100-110^{\circ}/18$  Torr und  $144-152^{\circ}/19$  Torr) erhalten wurden. Die Fraktionen besaßen Verseifungszahlen um  $VZ = 500$ . Durch SCHMIDT-Abbau der bei der Verseifung gewonnenen Na-Salze und anschließende halbquantitative Papierchromatographie<sup>15)</sup> ließen sich die einzelnen sauren Produkte identifizieren und bestimmen (bez. auf eingesetztes Caproylnitrit): 1,8% Essigsäure, 0,9% Propionsäure, 3,3% n-Buttersäure, 8,0% n-Valeriansäure, 65,6% n-Caprönsäure.

Die Fraktion  $144-152^{\circ}/19$  Torr (34,7 g) bestand vorwiegend aus n-Caprönsäureanhydrid:



Mit Anilin bildete sich Caprönsäureanilid vom  $F. = 96^{\circ}$ <sup>16)</sup>, der Mischschmelzpunkt mit einem authentischen Derivat zeigte keine Depression.

Isobutyrylnitrit: Eine Lösung von 0,7 Mol (82 g) des Nitrits in 600 ml o-Dichlorbenzol wurde 5 Stunden lang unter Rühren auf  $80^{\circ}$  erhitzt. Die von  $65-175^{\circ}$  übergehen-

<sup>15)</sup> W. PRITZKOW u. A. SCHUBERTH, Chem. Ber. **93**, 1725 (1960).

<sup>16)</sup> S. M. McELWAIN, The Characterization of Organic Compounds, New York 1953.

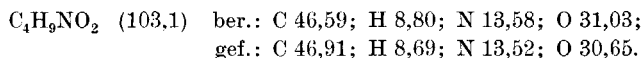
Tabelle 3  
Eigenschaften der dargestellten Acylnitrite

Formel (Molgewicht) R in R-COONO	Kp. °C/Torr	D (20°) g/cm <sup>3</sup>	n <sub>D</sub> (20°)	M <sub>D</sub>	C	H	N	O
C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>3</sub> (117,1)				27,8	41,02	6,03	11,96	40,99
n-Pr	42,5/74	1,032	1,4080	28,0	40,95	5,91	11,57	40,02
i-Pr	44-45/120	1,020	1,4021	28,0	—	—	11,27	41,02
C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub> (131,1)				32,5	45,79	6,92	10,68	36,60
n-Bu	57/55	0,997	1,4130	32,8	45,76	6,79	10,50	37,06
t-Bu	33-35/50	0,982	1,4057	32,8	—	—	10,32	36,40
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub> (145,2)				37,2	49,64	7,64	9,65	33,07
n-Am	56,5/18	0,985	1,4205	37,4	49,96	7,67	9,44	33,66
2-Am	39/20	0,983	1,4165	37,1	—	—	10,40	33,34
3-Am	56-57/42	0,975	1,4182	37,5	—	—	9,58	32,53
C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>3</sub> (159,2)				42,0	52,81	8,23	8,80	30,15
n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	71-72/17	0,967	1,4252	42,1	53,08	8,18	8,69	30,35
C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub> (173,2)				46,7	55,47	8,73	8,09	27,71
n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	65/2	0,956	1,4286	46,7	54,82	8,77	8,13	—
C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>3</sub> (187,2)				51,4	57,73	9,15	7,48	25,64
n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	50/0,03	0,944	1,4336	51,5	58,58	9,67	7,37	—
C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub> (143,1)	40,5/9	1,098	1,4545	35,0	50,34	6,34	9,79	33,53
cyclo-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>				35,3	—	—	9,89	33,40
C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub> (157,2)	37/6	1,078	1,4599	39,7	53,49	7,05	8,91	30,54
cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>				39,9	—	—	8,58	30,70
C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub> (151,1)	38/0,5	1,207	1,5449	37,8	55,63	3,34	9,27	31,76
Ph				39,6	56,03	3,50	9,17	—
C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>3</sub> (165,1)	—			—	58,18	4,27	8,48	29,07
Ph-CH <sub>2</sub> <sup>a)</sup>				—	—	—	8,00	—

a) nicht destilliert.

den Anteile des Reaktionsgemisches wurden abdestilliert, es wurden 94 g Destillat mit einem Gehalt von 52 Gew.-% o-Dichlorbenzol (berechnet aus dem Chlorgehalt) gewonnen. Aus dem Destillat wurde ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon vom F. = 123–125° erhalten; der Mischschmelzpunkt mit dem 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Acetons zeigte keine Depression<sup>16)</sup>. Die halbquantitative Bestimmung des Acetons (das im Reaktionsgemisch als Oxim vorliegt) gelang durch Papierchromatographie des Dinitrophenylhydrazons<sup>17)</sup>; auf diese Weise wurden 8% Acetonoxim (bez. auf eingesetztes Isobutyrylnitrit) nachgewiesen. Die im Destillat vorhandenen Säuren wurden durch alkalische Verseifung einer Probe, Eindampfen des Verseifungsproduktes, SCHMIDT-Abbau der gewonnenen Natriumsalze und Papierchromatographie der Amine getrennt, identifiziert und halbquantitativ bestimmt<sup>15)</sup>. Auf diese Weise wurden 67% Isobuttersäure (bez. auf eingesetztes Isobutyrylnitrit) nachgewiesen.

**Trimethylacetylnitrit:** Eine Lösung von 0,3 Mol (39 g) Trimethylacetylnitrit in 260 ml o-Dichlorbenzol wurde 5 Stunden lang unter Rühren auf 60° erhitzt. Die von 105–178° übergehenden Anteile des Reaktionsgemisches wurden abdestilliert, es wurden 30 g Destillat mit einem Gehalt von 35% o-Dichlorbenzol erhalten. Das Destillat wurde mit verdünnter Natronlauge extrahiert, der Extrakt mit verdünnter Salpetersäure neutralisiert. Mit Silbernitrat-Lösung wurde ein schwerlösliches Salz gefällt, aus dem mit verdünnter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> die organische Säure wieder in Freiheit gesetzt wurde. Die Säure wurde mit Benzol extrahiert, durch Destillation des Extraktes wurden 11,5 g Trimethylessigsäure vom Kp. = 160–165°, F. = 33–34° und Äquivalentgewicht 102,8 (theoretisch 102,1) erhalten; das entspricht 37% (bez. auf eingesetztes Trimethylacetylnitrit). Der neutrale Rückstand der Natronlauge-Extraktion wurde getrocknet und destilliert, es wurden 8,0 g 2-Nitroisobutan vom Kp. = 125–127° und n<sub>D</sub> = 1,4037/20° erhalten<sup>18)</sup>:



Bezogen auf eingesetztes Trimethylacetylnitrit wurden 26% 2-Nitroisobutan isoliert.

### Aufarbeitung der Reaktionsprodukte der Gasphasezersetzung

**Apparatur:** Das Acylnitrit wurde in einem doppelwandigen Verdampfungsgefäß, das mit Hilfe eines Umlaufthermostaten beheizt wurde, vorgelegt. Durch eine bis zum Boden des Gefäßes eintauchende Glasfritte wurde ein getrockneter Argonstrom von 30–40 NI/h durchgeleitet, der sich entsprechend dem Dampfdruck mit 0,25–6,3 Vol.-% Acylnitrit belud. Der Argonstrom wurde dann durch ein elektrisch auf 175–210° geheiztes Glasrohr von 50 cm Länge und 3 cm Durchmesser geleitet. Durch einen auf –20° gehaltenen Intensivkühler wurde hinter dem Reaktionsrohr die Hauptmenge, durch vier nachgeschaltete, mit Trockeneis gekühlte Fallen wurde der Rest der flüssigen und festen Reaktionsprodukte abgeschieden. Das entweichende Trägergas passierte dann drei NaOH-Waschflaschen, in denen das bei der Pyrolyse gebildete CO<sub>2</sub> absorbiert wurde. Das CO<sub>2</sub> wurde am Ende jedes Versuches maßanalytisch bestimmt<sup>19)</sup>.

<sup>17)</sup> W. PRITZKOW u. H. SCHAEFER, Chem. Ber. **93**, 2151 (1960).

<sup>18)</sup> H. B. HASS, E. B. HODGE u. B. M. VANDERBILT, Ind. Engng. Chem. **28**, 339 (1936); R. H. WISWALL u. C. P. SMYTH, J. chem. Physics **9**, 356 (1941).

<sup>19)</sup> R. B. WARDER, Amer. chem. J. **3**, 55, 232 (1881), zit. nach I. M. KOLTHOFF u. V. A. STENGER, Volumetric Analysis, Vol. II., New York 1947.



n-Butyrylnitrit: Die Verdampftemperatur wurde auf 50° eingestellt, innerhalb von 3 Stunden wurden 0,196 Mol (23 g) verdampft und zersetzt. Im Kühlsystem fielen 12,5 g Zersetzungsprodukt an. Durch papierchromatographische Analyse<sup>15)17)</sup> konnten darin 75% Propionaldoxim, 5% n-Buttersäure, 5% Propionsäure und 3% Essigsäure nachgewiesen werden (alle Angaben beziehen sich auf zersetztes n-Butyrylnitrit).

12,7 g Propionaldoxim (Kp. 130–132°) wurden nach Verseifung von 20 g des Reaktionsproduktes (aus zwei Ansätzen) mit der berechneten Menge KOH durch Ätherextraktion und Destillation in reiner Form gewonnen:

$C_3H_7NO$  (73,1) ber.: C 49,30; H 9,65; N 19,17; O 21,89;  
gef.: C 49,65; H 9,73; N 18,95; O 21,51.

n-Caproylnitrit: Die Verdampftemperatur wurde auf 65° eingestellt, innerhalb von 13 Stunden wurden 0,24 Mol (35 g) verdampft und zersetzt. Im Kühlsystem fielen 16,5 g Zersetzungsprodukt an. Durch papierchromatographische Analyse<sup>15)17)</sup> konnten darin 48% n-Valeraldoxim, 7% n-Caprinsäure, 4% n-Valeriansäure, 1% n-Buttersäure, 0,5% Propionsäure und 10% Essigsäure nachgewiesen werden (alle Angaben beziehen sich auf zersetztes Caproylnitrit).

9 g n-Valeraldoxim (F. = 51,5°) wurden nach Verseifung des Reaktionsproduktes mit der berechneten Menge KOH durch Ätherextraktion und Umkristallisieren aus n-Heptan in reiner Form gewonnen:

$C_5H_{11}NO$  (101,2) ber.: C 59,37; H 10,96; N 13,85; O 15,82;  
gef.: C 59,61; H 11,03; N 13,67; O 15,50.

Der Mischschmelzpunkt mit einem authentischen Präparat gab keine Depression<sup>16)</sup>.

Isobutyrylnitrit: Die Verdampftemperatur wurde auf 40° eingestellt; innerhalb von 3 Stunden wurden 0,265 Mol (31 g) verdampft und zersetzt. Im Kühlsystem fielen 14,0 g Zersetzungsprodukt an, ein Teil war kristallin. Durch papierchromatographische Analyse<sup>15)17)</sup> konnten darin 61% Acetonoxim, 3% Isobuttersäure und 6% Essigsäure nachgewiesen werden (alle Angaben beziehen sich auf zersetztes Isobutyrylnitrit).

9,2 g Acetonoxim (Kp. = 134–135°; F. = 59–59,5°) wurden nach Verseifung des Reaktionsproduktes mit der berechneten Menge KOH durch Ätherextraktion und Destillation in reiner Form gewonnen:

$C_3H_7NO$  (73,1) ber.: C 49,30; H 9,65; N 19,17; O 21,89;  
gef.: C 49,00; H 9,70; N 18,85; O 21,73.

Hexahydrobenzoylnitrit: Die Verdampftemperatur wurde auf 40° eingestellt, innerhalb von 21 Stunden wurden 0,09 Mol (14 g) verdampft und zersetzt. Im Kühlsystem fielen 6,5 g Zersetzungsprodukt an, der größte Teil dieses Produktes war kristallin. Durch Umkristallisieren aus Methanol wurden 5,0 g (49%, bez. auf zersetztes Hexahydrobenzoylnitrit) Bisnitroso-cyclohexan vom F. = 116–117°<sup>20)</sup> gewonnen:

$C_{12}H_{22}N_2O_2$  (226,3) ber.: C 63,68; H 9,80; N 12,38; O 14,14;  
gef.: C 63,84; H 9,87; N 12,31; O 14,41.

Trimethylacetylnitrit: Die Verdampftemperatur wurde auf 40° eingestellt, innerhalb von 3,5 Stunden wurden 0,245 Mol (32 g) verdampft und zersetzt. Im Kühlsystem fielen 13,5 g Zersetzungsprodukt an. Dieses Produkt kondensierte als tiefblaue Flüssigkeit

<sup>20)</sup> E. MÜLLER u. H. METZGER, Chem. Ber. 88, 165 (1955).

und erstarrte bei längerem Stehen zu farblosen Kristallen. Die Kristalle ließen sich durch Sublimation reinigen; es handelte sich um Bis-2-nitrosoisobutan vom F. = 76°<sup>21)</sup>:

$C_8H_{18}N_2O_2$  (174,2) ber.: C 55,14; H 10,41; N 16,08; O 18,37;  
gef.: C 54,93; H 10,46; N 16,63; O 18,28.

Die Ausbeute an Bis-2-nitrosoisobutan betrug 64% (bez. auf zersetztes Trimethylacetylnitrit). Bei einem zweiten Zersetzungsversuch wurden außer 54% Bis-2-nitrosoisobutan noch 10% 2-Nitroisobutan (Kp. = 125–127°;  $n_D = 1,4007/20^\circ$ ) erhalten<sup>18)</sup>:

$C_4H_9NO_2$  (103,1) ber.: C 46,59; H 8,80; N 13,55; O 31,03;  
gef.: C 46,80; H 8,73; N 13,42; O 31,15.

Wir danken den Herren Dr. BECKHAUS, Dr. ANDREAS, Dr. SPOHN und Dr. WEHNER sowie der Werkleitung der Leuna-Werke „Walter Ulbricht“ für die wohlwollende Förderung unserer Arbeit.

---

<sup>21)</sup> E. BAMBERGER u. R. SELIGMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 685 (1903).

Leuna, Organische Abteilung des VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“  
und

Merseburg, Institut für Chemie und Technologie der organischen  
Grund- und Zwischenprodukte der Technischen Hochschule für Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. August 1963.