

## Über den Mechanismus der nucleophilen Substitutionen an Bischlornitrosoverbindungen und $\alpha$ -Chloroximen<sup>1)</sup>

VON WILHELM PRITZKOW, HANS SCHAEFER, PETER PABST, AXEL EBENROTH  
und JÖRG BEGER

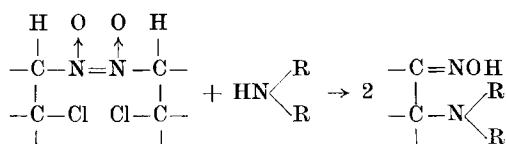
Mit 2 Abbildungen

*Dr.-Ing. Karl Smeykal zum 65. Geburtstage gewidmet*

### Inhaltsübersicht

Durch kinetische Messungen in Verbindung mit Konkurrenzreaktionen konnte nachgewiesen werden, daß Bischlornitrosoverbindungen, die aus NOCl und Olefinen zugänglich sind, ebenso wie die entsprechenden  $\alpha$ -Chloroxime mit nucleophilen Agenzien nach einem Eliminierungs-Additions-Mechanismus reagieren. Die als Zwischenprodukte auftretenden Nitrosoolefine konnten UV-spektroskopisch nachgewiesen werden. Dimere Nitrosoolefine wurden als definierte Verbindungen aus den NOCl-Addukten einiger Aryläthylene gewonnen.

Bischlornitrosoverbindungen, die aus NOCl und Olefinen zugänglich sind, reagieren mit primären und sekundären Aminen unter Bildung substituierter  $\alpha$ -Aminooxime („Nitrolamine“<sup>2)</sup><sup>3)</sup>):



Auch mit anderen nucleophilen Agenzien, insbesondere mit Alkoholaten<sup>2)</sup><sup>4)</sup> und mit Thiophenolaten<sup>5)</sup> bilden sich leicht Substitutionsprodukte. Mit der

<sup>1)</sup> Vorgetragen anlässlich der 10-Jahresfeier der TH für Chemie in Merseburg am 5. 11. 64 und anlässlich des Chemischen Kolloquiums in Halle am 16. 11. 64.

<sup>2)</sup> O. WALLACH, Terpene und Campher, Leipzig 1914,

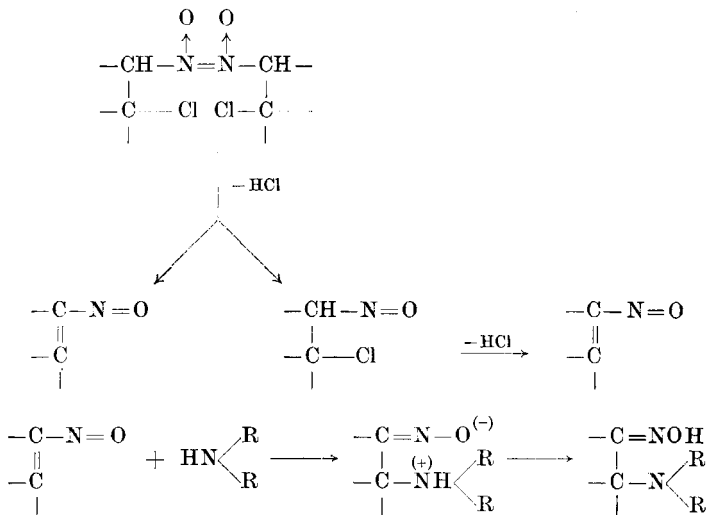
<sup>3)</sup> K. A. OGLOBLIN u. M. A. SAMARZEW, J. allg. Chem. (russ.) **30**, 805 (1960); P. PABST, Diplomarbeit, TH Merseburg 1963.

<sup>4)</sup> K. A. OGLOBLIN, J. allg. Chem. (russ.) **22**, 2121 (1952); W. PRITZKOW u. G. BAUDISCH, unveröffentlicht.

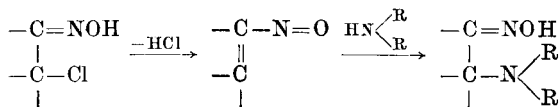
<sup>5)</sup> H. KRAUSPE, Diplomarbeit, TH Merseburg 1964.

nucleophilen Substitution sind dabei immer eine Aufspaltung der N=N-Bindung und eine Umwandlung der Nitrosogruppe in eine Oximgruppe verknüpft. In Verbindungen mit tertiär gebundener Nitrosogruppe (Nitroschloriden von tetrasubstituierten Äthylen) läßt sich das Chlor offenbar nicht substituieren, mit nucleophilen Basen findet eine Eliminierung von NOCl statt<sup>6)</sup>.

Diese schon aus der Literatur bekannten Tatsachen lassen sich am einfachsten erklären, wenn man für die nucleophilen Substitutionen an Bis-chlornitrosoverbindungen einen Eliminierungs-Additions-Mechanismus annimmt<sup>7)</sup>:



Der Mechanismus wäre demnach ganz ähnlich dem von DORNOW<sup>8)</sup> angenommenen Mechanismus der nucleophilen Substitutionen an  $\alpha$ -Chloroximen:



<sup>6)</sup> Nitrosochlorid von Tetramethyläthylen: J. THIELE, Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 454 (1894); J. C. EARL u. J. KENNER, J. chem. Soc. (London) **1927**, 1269. Nitrosochlorid von 1,2-Dimethylcyclohexen: O. WALLACH, Liebigs Ann. Chem. **396**, 264 (1913). Nitrosochlorid von 19,10-Octalin: A. S. HUSSEY, J. F. SAUVAGE u. R. H. BAKER, J. org. Chemistry **26**, 256 (1961).

<sup>7)</sup> Einen Eliminierungs-Additions-Mechanismus postulieren auch: R. U. LEMIEUX, T. L. NAGABHUSHAN u. I. K. O'NEILL, Tetrahedron Letters **1964** (29), 1909.

<sup>8)</sup> A. DORNOW u. H. D. JORDAN, Chem. Ber. **94**, 76 (1961).

## Kinetik der Reaktion von Bischlornitrosoverbindungen mit Aminen und mit Natriummethylat

Die Umsetzung von Bischlornitrosoverbindungen mit Aminen läßt sich entweder durch alkalimetrische Bestimmung der jeweils noch vorhandenen freien Base oder durch mercurimetrische Bestimmung der freigesetzten Chlorionen verfolgen.

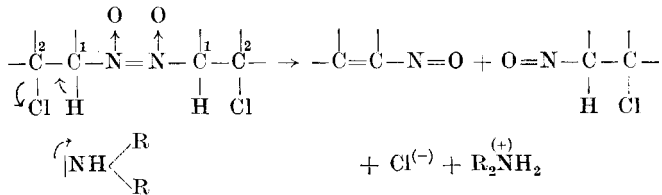
Die Reaktion verläuft nach einem Geschwindigkeitsgesetz

$$RG = k_1 [\text{Bischlornitrosoverb.}] + k_2 [\text{Amin}][\text{Bischlornitrosoverb.}].$$

Dieses Gesetz läßt sich am besten interpretieren, wenn man annimmt, daß monomere Chlornitrosoverbindungen und Nitrosoolefine mit Aminen unmeßbar schnell reagieren. Der unimolekulare Summand des Geschwindigkeitsgesetzes

$$k_1 [\text{Bischlornitrosoverb.}]$$

stellt dann die Dissoziationsgeschwindigkeit der Bischlornitrosoverbindung dar, der bimolekulare Summand entspricht einer Reaktion zwischen 1 Molekül Bischlornitrosoverbindung und 1 Molekül Amin unter gleichzeitiger Freisetzung von 1 Molekül der monomeren Chlornitrosoverbindung. Im Sinne des Eliminierungs-Additions-Mechanismus wäre die bimolekulare Reaktion folgendermaßen zu formulieren:



Mit dieser Formulierung stimmt die Tatsache gut überein, daß  $k_2$  durch Substituenten am C-Atom 1 stärker verringert wird als durch Substituenten am C-Atom 2 (Tab. 1). So ist bei den meisten am Kohlenstoffatom 1 substituierten Bischlornitrosoverbindungen die bimolekulare Umsetzung mit Aminen so stark behindert, daß die Reaktion nach 1. Ordnung verläuft:

$$RG = k_1 [\text{Bischlornitrosoverb.}]$$

Die bimolekulare Reaktion wird auch dann unterdrückt, wenn man als Partner der Bischlornitrosoverbindung ein sterisch gehindertes Amin (Diisobutylamin) verwendet (Tab. 1).

Andererseits ist bei der Reaktion mit dem stark basischen und sterisch kaum behinderten Methoxylanion  $k_2$  meist so groß, daß die Umsetzung unmeßbar schnell verläuft.

Die in Tab. 2 zusammengestellten Aktivierungsparameter stützen den von uns angenommenen Reaktionsmechanismus, insbesondere ist die Über-

Tabelle 1

Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Umsetzung von Bischlor-nitrosoverbindungen mit Aminen in Tetrahydrofuran/Methanol (1:1)

Bischlor-nitroso- verbindung aus	Amin	RG-Konstanten bei			
		0 °C		30 °C	
		$k_1 \cdot 10^5$ sec <sup>-1</sup>	$k_2 \cdot 10^4$ l Mol <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup>	$k_1 \cdot 10^5$ sec <sup>-1</sup>	$k_2 \cdot 10^4$ l Mol <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup>
Isobutylen	(i-Bu) <sub>2</sub> NH	0,32	0,34	20,5	3,7
	Et <sub>2</sub> NH		2,36		28 <sup>a)</sup>
	Piperidin		4,12		46 <sup>a)</sup>
	CH <sub>3</sub> O <sup>(-)</sup>		>3000		
Buten-(2)	Et <sub>2</sub> NH <sup>b)</sup>	0,14 <sup>a)</sup>	—	6,56	—
2-Methylbuten-(1)	(i-Bu) <sub>2</sub> NH	0,35	0,19	29	2,2
	Et <sub>2</sub> NH		1,28		17 <sup>a)</sup>
	Piperidin		1,92		
	CH <sub>3</sub> O <sup>(-)</sup>		>3000		
2-Methylbuten-(2)	Et <sub>2</sub> NH <sup>c)</sup>	2,12	—	118	—
2-Methylpenten-(1)	(i-Bu) <sub>2</sub> NH	0,34			
	Et <sub>2</sub> NH		0,50		
	Piperidin		1,05		
	CH <sub>3</sub> O <sup>(-)</sup>		>3000		
Styrol	Et <sub>2</sub> NH	—	406		
	Piperidin	—	257		
	CH <sub>3</sub> O <sup>(-)</sup>	—	>3000		
	(i-Bu) <sub>2</sub> NH	—	1,38		
$\alpha$ -Methylstyrol	Et <sub>2</sub> NH	—	6,99	—	56 <sup>a)</sup>
	Piperidin	—	15,5		
	CH <sub>3</sub> O <sup>(-)</sup>	—	>3000		
	Et <sub>2</sub> NH <sup>c)</sup>	0,08 <sup>a)</sup>	—	6,90	—
$\beta$ -Methylstyrol	(i-Bu) <sub>2</sub> NH	0,04 <sup>a)</sup>	—	3,20	—
	Et <sub>2</sub> NH			3,20	0,90
	Piperidin			3,20	3,60
	CH <sub>3</sub> O <sup>(-)</sup>				>3000
Cyclohexen	Et <sub>2</sub> NH <sup>c)</sup>	0,02 <sup>a)</sup>	—	2,02	—
Cyclohepten	Et <sub>2</sub> NH <sup>b)</sup>	0,27 <sup>a)</sup>	—	19,4	—
Norbornen	Et <sub>2</sub> NH <sup>c)</sup>	0,02 <sup>a)</sup>	—	0,38 <sup>a)</sup>	—
tert.-Butylchlorid	Et <sub>2</sub> NH	0,00013 <sup>a)</sup>	—	0,011 <sup>a)</sup>	—
tert.-Amylchlorid	Et <sub>2</sub> NH	0,00018 <sup>a)</sup>	—	0,014 <sup>a)</sup>	—

<sup>a)</sup> extrapoliertes Wert

<sup>b)</sup> mit Diisobutylamin und mit Piperidin werden gleiche Werte erhalten, mit Natriummethylat ergibt sich eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit.

<sup>c)</sup> mit Piperidin und mit Natriummethylat werden gleiche Werte erhalten

einstimmung zwischen den Aktivierungsparametern der unimolekularen Umsetzung und den Aktivierungsparametern der Dissoziation von einfachen Bisnitrosoverbindungen bemerkenswert<sup>9)</sup>).

Die Tab. 1 und 2 enthalten auch kinetische Daten für die Solvolyse von tert.-Butyl- und ter.-Amylchlorid; man erkennt, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten um Größenordnungen kleiner sind als bei der Umsetzung von Bischlornitrosoverbindungen mit Aminen. Daraus kann man auf einen völlig verschiedenen Reaktionsmechanismus schließen.

Tabelle 2  
Aktivierungsparameter von nucleophilen Substitutionen an Bischlornitrosoverbindungen

Bischlornitrosoverbindung aus	Base	Rk-Ordnung	$\Delta H^*$ kcal/Mol	$\Delta S^*$ cal/Mol · grd.
Isobutylen	(i-Bu) <sub>2</sub> NH	2	12,2	-33,7
Isobutylen	Et <sub>2</sub> NH	2	13,2	-26,4
Isobutylen	Piperidin	2	13,5	-24,4
2-Methylbuten-(1)	(i-Bu) <sub>2</sub> NH	2	13,8	-28,7
2-Methylbuten-(1)	Et <sub>2</sub> NH	2	14,2	-24,0
$\alpha$ -Methylstyrol	Et <sub>2</sub> NH	2	10,6	-33,5
Isobutylen	(i-Bu) <sub>2</sub> NH	1	22,5	- 0,9
Buten-(2)	Et <sub>2</sub> NH	1	21,0	- 7,7
2-Methylbuten-(1)	(i-Bu) <sub>2</sub> NH	1	23,8	+ 2,7
2-Methylbuten-(2)	Et <sub>2</sub> NH	1	21,9	+ 0,6
$\beta$ -Methylstyrol	Et <sub>2</sub> NH	1	24,3	+ 2,2
Cyclopenten	(i-Bu) <sub>2</sub> NH	1	24,3	+ 1,3
Cyclohexen	Et <sub>2</sub> NH	1	25,4	+ 4,0
Cyclohepten	Et <sub>2</sub> NH	1	22,2	- 1,8
Norbornen	Et <sub>2</sub> NH	1	28,3	+10,2
tert.-Butylchlorid	Et <sub>2</sub> NH	1	23,9	-11,4
tert.-Amylchlorid	Et <sub>2</sub> NH	1	24,6	-11,1

### Konkurrenzreaktion von Bischlornitrosoverbindungen und von $\alpha$ -Chloroximen mit Piperidin und Natriummethylat<sup>10)</sup>

Tab. 1 zeigt, daß fast alle Bischlornitrosoverbindungen mit Natriummethylat unmeßbar schnell reagieren, während die Umsetzung mit Piperidin sich gut verfolgen läßt. Wenn die nucleophile Substitution von Bischlor-

<sup>9)</sup> J. R. SCHWARTZ, J. Amer. chem. Soc. **79**, 4353 (1957); B. G. GOWENLOCK u. J. KAY, J. chem. Soc. (London) **1962**, 2880.

<sup>10)</sup> Die hier angewandte Beweisführung über eine Konkurrenzreaktion entspricht der von A. T. KADER u. C. J. M. STIRLING, J. chem. Soc. (London) **1962**, 3686. Diese Autoren wiesen einen Eliminierungs-Additions-Mechanismus bei der Reaktion von  $\beta$ -substituierten Sulfonen R-SO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>X mit nucleophilen Agenzien nach.

nitrosoverbindungen eine Einschrittreaktion wäre (etwa eine  $S_N$ -II-Substitution), dann müßten bei Umsetzung einer Bischlornitrosoverbindung mit einem äquimolaren Piperidin/Natriummethylat-Gemisch die beiden möglichen Substitutionsprodukte im Verhältnis der jeweiligen Reaktionsgeschwindigkeiten entstehen:

$$\text{Piperidinoxim}:\text{Methoxyoxim} = k_{\text{Piperidin}}:k_{\text{OCH}_3}$$

Wegen der extrem unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten dürfte also praktisch kein Piperidinoxim gebildet werden. Wenn aber die Reaktion nach einem Eliminierungs-Additions-Mechanismus verläuft, dann sind geschwindigkeitsbestimmender Schritt (Eliminierung) und produktbestimmender Schritt (Addition) nicht mehr identisch. Das Verhältnis der Reaktionsprodukte kann

$$\text{Piperidinoxim}:\text{Methoxyoxim} \neq k_{\text{Piperidin}}:k_{\text{OCH}_3}$$

sein. Wegen der bekannten hohen Reaktionsfähigkeit des Piperidins bei nucleophilen Additionen (z. B. an  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen oder an Arine) wird man erwarten, daß

$$\text{Piperidinoxim}:\text{Methoxyoxim} > k_{\text{Piperidin}}:k_{\text{OCH}_3}$$

ist.

Wir haben einige derartige Konkurrenzreaktionen ausgeführt und die Menge des gebildeten Piperidinoxims sowie die Menge des nicht verbrauchten Piperidins papierchromatographisch bestimmt. In allen Fällen entstand die Piperidinverbindung in Ausbeuten von 35–80% d. Th. (Tab. 3), das Verhältnis der Reaktionsprodukte war also

$$\text{Piperidinoxim}:\text{Methoxyoxim} \geq k_{\text{Piperidin}}:k_{\text{OCH}_3}$$

Tabelle 3  
Konkurrenzreaktion von Bischlornitrosoverbindungen  
mit Piperidin/Natriummethylat

Bischlornitroso- verbindung aus	%	Verhältnis	
		$\frac{k_{\text{Pip}}}{k_{\text{OCH}_3}}$	$\frac{\text{Piperidinoxim}}{\text{Methoxyoxim}}$
Isobutylen	60	$<10^{-3}$	1,5
2-Methylbuten-(1)	70	$<10^{-3}$	2,3
2-Methylpenten-(1)	60	$<10^{-3}$	1,5
Cyclopenten	70	$<10^{-3}$	2,3
Styrol	40	$<10^{-3}$	0,7
$\alpha$ -Methylstyrol	60	$<10^{-3}$	1,5

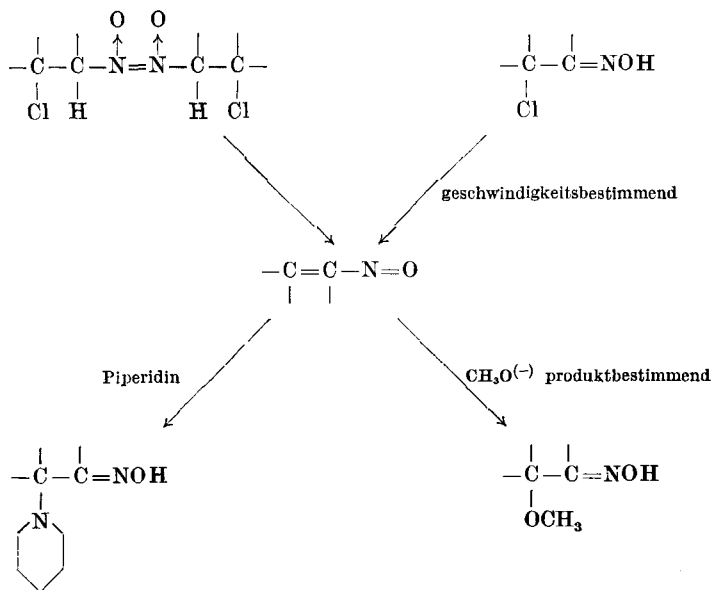
Dieses Ergebnis zeigt, daß bei den untersuchten Reaktionen geschwindigkeits- und produktbestimmender Schritt nicht identisch sind, und das stützt den angenommenen Eliminierungs-Additions-Mechanismus. Bewei-

send für diesen Mechanismus ist, daß bei der Konkurrenzreaktion von Bischlornitrosoverbindungen mit Piperidin/Natriummethylat innerhalb der Fehlergrenzen dieselben Ausbeuten an Piperidinoxim erhalten werden wie

Tabelle 4  
Konkurrenzreaktionen von Bischlornitroso-  
verbindungen und  $\alpha$ -Chloroximen mit Piperidin/  
Natriummethylat

Ausgangsolefin	% Piperidinoxim aus	
	Bischlornitroso- verbindung	$\alpha$ -Chloroxim
Buten-(2)	90	85
Cyclopenten	70	75
Cyclohexen	80	80
Cyclohepten	90	95
2-Methylbuten-(2)	65	65
$\beta$ -Methylstyrol	85	85

bei der Konkurrenzreaktion der entsprechenden  $\alpha$ -Chloroxime mit Piperidin/Natriummethylat (Tab. 4). Offenbar muß der produktbestimmende Reaktionsschritt in beiden Fällen gleich sein:



#### Untersuchungen an $\alpha$ -Chloroximen

Daß  $\alpha$ -Chloroxime mit nucleophilen Basen nach einem Eliminierungs-Additions-Mechanismus reagieren, wurde schon von DORNOW festgestellt,

der die intermediär auftretenden Nitrosoolefine in inerten Lösungsmitteln auf Grund ihrer blaugrünen Farbe nachweisen konnte<sup>8)</sup>. Derselbe Nachweis gelang auch uns, als wir  $\alpha$ -Chlorcyclohexanonoxim mit Triäthylamin in

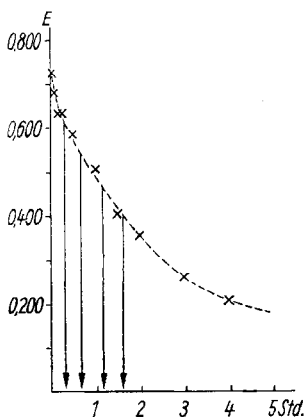


Abb. 1. Umsetzung von  $\alpha$ -Chlorcyclohexanonoxim mit Triäthylamin in Benzol. Abklingen der Nitrosoabsorption bei 705  $m\mu$  mit der Zeit. Die Pfeile deuten die Änderung der Extinktion bei Zusatz von Piperidin an

Benzol umsetzten. Es trat sofort eine starke Absorptionsbande bei 705  $m\mu$  auf, die (wahrscheinlich wegen der Polymerisation des Nitrosoolefins) im Laufe von einigen Stunden verschwand (Abb. 1). Entnimmt man der Reaktionsmischung kleine Proben und versetzt diese

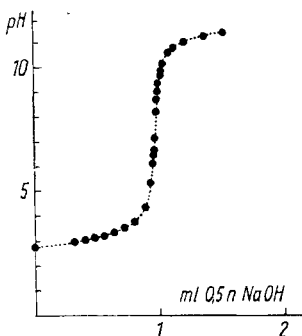


Abb. 2. Titration von  $\alpha$ -Chlorcyclohexanonoxim ( $5 \cdot 10^{-4}$  Mol in 100 ml Methanol/Wasser) mit 0,5 n Natronlauge

mit Piperidin, so verschwindet die Bande des Nitrosoolefins sofort. Ein Beweis des Eliminierungs-Additions-Mechanismus mit Hilfe von kinetischen Messungen und Konkurrenzreaktionen, wie er im Falle der Bischlornitrosoverbindungen erbracht wurde, war bei den

$\alpha$ -Chloroximen nicht möglich, weil diese sich mit allen nucleophilen Basen schon bei 0°C unmeßbar schnell umsetzen.

Die sehr leichte Abspaltbarkeit des HCl aus  $\alpha$ -Chloroximen führt dazu, daß diese Oxime sich acidimetrisch titrieren lassen, wobei sie sich wie organi-

Tabelle 5  
Scheinbare  $pK_s$ -Werte einiger  $\alpha$ -Halogenoxime

Halogenoxim	$pK_s = -\log K_s$	Lösungsmittel
$\alpha$ -Chlorcycloheptanonoxim	2,6	Wasser/Methanol (1:1)
$\alpha$ -Chlorcyclohexanonoxim	3,1	Wasser/Methanol (1:1)
$\alpha$ -Chlorcyclopentanoxim	3,7	Wasser/Methanol (1:1)
$\alpha$ -Chlorphenylacetonoxim	3,2	Wasser/Methanol (1:1)
$\alpha$ -Chlorbutanonoxim	4,0	Wasser/Methanol (1:1)
$\alpha$ -Bromdimethylglyoxim	3,7 <sup>11)</sup>	Wasser/Äthanol (97:3)
Acetonoxim	11,3	Wasser/Methanol (1:1)
Cyclohexanonoxim	11,3	Wasser/Methanol (1:1)

<sup>11)</sup> E. UHLIG u. E. MANN, Z. anorg. allg. Chem. **325**, 209 (1963).

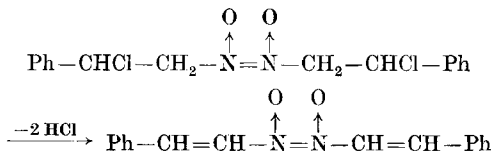


sehe Säuren verhalten. Die scheinbaren  $pK_s$ -Werte einiger  $\alpha$ -Chloroxime sind in Tab. 5 zusammengestellt, eine typische Titrationskurve zeigt Abb. 2.

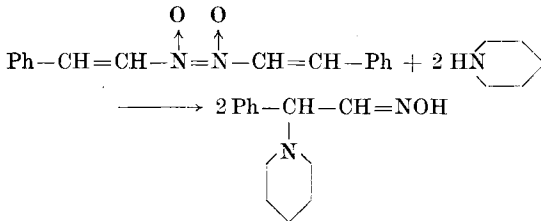
Die hohe Acidität von  $\alpha$ -Halogenoximen wurde schon von UHLIG beobachtet, der allerdings nicht erkannte, daß der  $pK_s$ -Wert in diesem Falle nicht der Dissoziation der O—H-Bindung, sondern der Abspaltung von Halogenwasserstoff entspricht<sup>11)</sup>.

### Darstellung definierter Bisnitrosostyrole

Setzt man die aus Styrol gewonnene Bischlornitrosoverbindung in Tetrahydrofuran mit Tributylamin um, so fallen orangefarbene Kristalle aus, deren Analysendaten der Formel des erwarteten Nitrosoolefins entsprechen. Arbeitet man in extrem verdünnter Lösung und verfolgt die Umsetzung UV-spektroskopisch, so erkennt man einen Abfall der Extinktion bei 305  $m\mu$  (der Bande der Bischlornitrosoverbindung) und einen Anstieg der Extinktion bei 337  $m\mu$ . Schließlich verschwindet die Bande der Bischlornitrosoverbindung vollständig, und man erhält ein Spektrum mit einer UV-Bande bei 337  $m\mu$ . Diese Bande verschwindet sofort bei Zusatz von Piperidin. Bei der orangeroten Substanz mit dem Absorptionsmaximum bei 337  $m\mu$  kann es sich nicht um das monomere Nitrostyrol handeln — dieses müßte die für monomere Nitrosoverbindungen typische Absorptionsbande im Bereich um 700  $m\mu$  besitzen, die man auch bei der Umsetzung von  $\alpha$ -Chloroximen mit tertiären Aminen beobachtet. Die Lage des Absorptionsmaximums und die Analyse sprechen für die Struktur eines dimeren Nitrosoolefins,



die auch die Reaktionsfähigkeit gegenüber Piperidin erklärt:



Ebenso wie die Bischlornitrosoverbindung des Styrols reagieren auch die Bischlornitrosoverbindungen anderer Aryläthylene mit tertiären Aminen in inerten Lösungsmitteln. Man erhält orange- bis rotgefärbte, schwer lösliche Kristalle, deren Analyse auf die entsprechenden Nitrosoolefine deutet

Tabelle 6  
Darstellung und Eigenschaften von Bis-( $\beta$ -nitrostyrolen)

Substituent	Farbe	$\lambda_{\text{max}}^{\text{a}}$ m $\mu$	Ausbeute % d. Th.	Smp. °C	Bruttoformel <sup>b)</sup> (Molgewicht)	C	H	N	O
—	roströt	337	81	180 Zers.	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> NO (133,1)	gef. 72,01 ber. 72,16	5,55 5,30	10,10 10,52	12,15 12,02
p-Me	rot	349	84	143—144	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> NO (147,2)	gef. 73,02 ber. 73,45	6,05 6,16	9,63 9,52	— 10,87
p-Et	rot	349	57	132	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> NO (161,2)	gef. 74,65 ber. 74,51	6,26 6,88	8,72 8,69	— 9,93
p-i-Pr	orangerot	349	78	132—133	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> NO (175,2)	gef. 75,94 ber. 75,40	7,18 7,48	7,87 7,99	9,83 9,13
2, 4, 6-Me <sub>3</sub>	orangerot	356	72	141	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> NO (175,2)	gef. 74,81 ber. 75,40	7,22 7,48	7,82 7,99	— 9,13
p-OCH <sub>3</sub>	rot	370	33	139—140	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub> (163,2)	gef. 66,33 ber. 66,24	5,69 5,56	8,47 8,58	— 19,61
p-Cl	rot	344	47	152—153	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> ClNO (167,6)	gef. 57,98 ber. 57,32	3,90 3,62	8,38 8,36	— 9,55
p-Br	hellrot	346	25	157—159	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> BrNO (212,1)	gef. 45,18 ber. 45,29	3,24 2,85	6,43 6,60	— 7,54
2, 3-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>c)</sup>	dunkelrot	398	44	152—153	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> NO (183,2)	gef. 78,71 ber. 78,67	4,95 4,95	7,12 7,65	— 8,73
3, 4-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>d)</sup>	rot	358	65	140—142	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> NO (187,2)	gef. 77,28 ber. 76,97	6,92 7,00	7,06 7,48	— 8,55

<sup>a)</sup> in Benzol; <sup>b)</sup> Formel des monomeren Nitroolefins; <sup>c)</sup> Bisnitroolefin aus der Bischlornitrosoverbindung von  $\alpha$ -Vinyl-naphthalin; <sup>d)</sup> Bisnitroolefin aus der Bischlornitrosoverbindung von 6-Vinylnaphthalin.

(Tab. 6). Die Verbindungen reagieren mit Piperidin zu den entsprechenden Piperidinoximen (Tab. 7), durch Lithiumalanat werden sie zu  $\beta$ -Aryläthylaminen reduziert (Tab. 8):

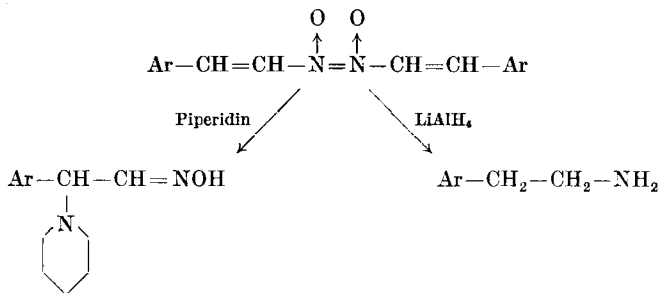


Tabelle 7  
Umsetzung von Bis-( $\beta$ -nitrostyrolen) mit Piperidin

Substituent am Benzolkern	$\alpha$ -Piperidinoxim <sup>a)</sup>		Analysenwerte %			
	Aus- beute % d. Th.	Smp. °C	Bruttoformel	(Molgewicht)	N <sub>gef.</sub>	N <sub>ber.</sub>
H	23	142 <sup>12)</sup>	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O	(218,3)	12,69	12,83
p-Me	93	164 <sup>12)</sup> , <sup>13)</sup>	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O	(232,3)	11,90	12,06
p-Et	91	145	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O	(246,3)	11,21	11,37
p-i-Pr	100	157	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O	(260,4)	10,92	10,76
2,4,6-Me <sub>3</sub>	b)					
p-OCH <sub>3</sub>	93	161—162 <sup>14)</sup>	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	(248,3)	11,06	11,28
p-Cl	92	154	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>2</sub> O	(252,8)	10,89	11,08
p-Br	83	162	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> BrN <sub>2</sub> O	(297,3)	9,38	9,42
2,3-C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	75	159—160	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O	(268,4)	10,41	10,44
3,4-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	72	136—137	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O	(272,4)	9,96	10,29

a) Die Piperidinoxime aus den Bisnitrostyrolen waren mit denen, die durch Umsetzung der entsprechenden Bischlornitrosoäthylbenzole mit Piperidin gewonnen wurden, identisch (gleiche Analyse, gleicher Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt gab keine Depression).

b) Ein kristallines Piperidinoxim konnte nicht erhalten werden.

Obwohl wegen der schlechten Löslichkeit eine Molekulargewichtsbestimmung nicht möglich war, darf die Struktur der von uns erhaltenen orange bis rot gefärbten Verbindungen als bewiesen gelten; es handelt sich um

<sup>12)</sup> N. THORNE, J. chem. Soc. (London) 1956, 4271.

<sup>13)</sup> R. PERROT, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 203, 329 (1936).

<sup>14)</sup> R. HOLBEIN u. R. PERROT, Ann. sci. Univ. Besançon, Chim. [2] 2, 13 (1956); Chem. Abstr. 53, 6120 (1959).

Tabelle 8  
 Reduktion der Bis-( $\beta$ -nitrostyrole) mit  $\text{LiAlH}_4$ 

Substituent am Benzolkern	Ausbeute an Amin % d. Th.	Smp. °C	Benzoylderivat des $\beta$ -Aryläthylamins				
			Bruttoformel (Molgewicht)	Analysenwerte %			Halogen
				C	H	N	
H	10	117 <sup>15)</sup>	$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}$ (225,3)	gef. 80,13 ber. 79,97	6,69 6,71	6,44 6,22	—
p-Me	40	89—90 <sup>15)</sup>	$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}$ (239,3)	gef. 79,89 ber. 80,30	7,45 7,16	5,85 5,85	—
p-Et	43	94—95	$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}$ (253,3)	gef. 80,40 ber. 80,57	7,73 7,56	5,84 5,53	—
p-i-Pr	40	87—88	$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}$ (267,4)	gef. 80,98 ber. 80,86	7,72 7,92	5,53 5,24	—
2,4,6-Me <sub>3</sub>	44	138	$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}$ (267,4)	gef. 80,51 ber. 80,86	8,07 7,92	5,01 5,24	—
p-OCH <sub>3</sub>	43	125 <sup>14)</sup>	$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ (255,3)	gef. 75,74 ber. 75,27	6,79 6,71	5,64 5,49	—
p-Cl	28	152 <sup>17)</sup>	$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{ClNO}$ (259,8)	gef. 68,69 ber. 69,36	5,22 5,43	5,65 5,39	13,78 Cl 13,65 Cl
p-Br	40	155—157	$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{BrNO}$ (304,3)	gef. 59,20 ber. 59,21	4,39 4,64	4,56 4,60	26,81 Br 26,29 Br
2,3-C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	22	100—101 <sup>14)</sup>	$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}$ (275,3)	gef. 82,36 ber. 82,88	6,19 6,22	5,07 5,09	—
3,4-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	25	78—79	$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NO}$ (279,4)	gef. 81,84 ber. 81,68	7,45 7,58	4,99 5,01	—

Bisnitrosoolefine. Diese sind im vorliegenden Fall relativ stabil, weil in ihnen eine durchgehende Konjugation vorliegt, die bei einer Spaltung der zentralen N=N-Bindung verloren gehen würde. Erst bei der Addition eines nucleophilen Partners, die ohnehin die durchgehende Konjugation zerstört, kommt es zur Spaltung der Bisnitrosogruppierung.

Es sei hier bemerkt, daß die Bisnitrostyrole nur eine begrenzte Lebensdauer besitzen: bei längerem Aufbewahren oder beim Erhitzen verblaßt die Farbe, und es entstehen farblos-gelbe Substanzen, die zwar die Analysenwerte von Nitrostyrolen, nicht aber deren Reaktionsfähigkeit zeigen. Besonders instabil ist der Grundkörper, der nur ganz kurz nach seiner Herstellung mit Piperidin oder mit Lithiumalanat reagiert, seine Reaktionsfähigkeit aber schon nach wenigen Stunden unter gleichzeitiger Aufhellung der Farbe verliert.

<sup>15)</sup> A. MICHAELIS, Ber. dtsh. chem. Ges. **26**, 2162 (1893).

<sup>16)</sup> A. F. TITLEY, J. chem. Soc. (London) **1926**, 508.

<sup>17)</sup> J. S. BUCK, J. Amer. chem. Soc. **55**, 2593 (1933).

## Beschreibung der Versuche

### Darstellung der Bischlornitrosoverbindungen

Man gibt 550 mMol des Olefins und 100 ml Methylenchlorid in einen mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Einleitrohr versehenen 500 ml-Dreihalskolben und kühlt auf  $-10^{\circ}$ . Nun leitet man unter gutem Rühren aus einer Kühlfalle 500m Mol (32,7 g) NOCl ein. Die Temperatur des Reaktionsgemisches hält man während des Einleitens und auch danach bis zum Verschwinden der braunen NOCl-Farbe auf  $-5$  bis  $0^{\circ}$ . Sobald die braune Farbe verschwunden ist und ein reines Blau oder Grün auftritt (bedingt durch die Farbe der monomeren Chlornitrosoverbindung), setzt man 200 ml Methanol zu und rührt noch 1 Stunde bei  $0^{\circ}$ . Die ausgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt und mit sehr wenig eiskaltem Methanol gewaschen. Man trocknet auf der Nutsche unter Durchsaugen von Luft, die restliche Feuchtigkeit wird im Vakuumexsikkator über  $\text{CaCl}_2$  entfernt. Umkristallisiert wird aus Methylenchlorid/Methanol, Chloroform/Methanol oder Cyclohexan.

Die Bischlornitrosoverbindung von 2-Methylbuten-(1) wurde aus der Methylenchlorid-Lösung nicht mit Methanol, sondern mit n-Heptan ausgefällt. Die Bischlornitrosoverbindungen von Isobuten und 2-Methylpenten-(1) wurden in n-Heptan als Lösungsmittel hergestellt. Eine Zusammenstellung der Bischlornitrosoverbindungen gibt Tab. 6.

### Darstellung der $\alpha$ -Chloroxime

Die  $\alpha$ -Chloroxime wurden entsprechend einer Vorschrift von v. SCHICKH und METZGER aus den Olefinen und NOCl in HCl-gesättigtem Äther bei Temperaturen um  $0^{\circ}$  gewonnen<sup>18)</sup>. Eine Zusammenstellung der  $\alpha$ -Chloroxime gibt Tab. 10.

### Kinetische Messungen

Gleiche Volumina einer genau titrierten methanolischen Amin- (bzw. Na-Methylat-) Lösung und einer eingewogenen Lösung der Bischlornitrosoverbindung in Tetrahydrofuran wurden nach Vortemperierung in einen 50 ml-ERLENMEYER-Kolben mit Schliff pipettiert und gut durchgemischt.

Der Kolben wurde in einen Thermostaten gehängt, in abgemessenen Abständen wurden Proben abpipettiert und nach Ansäuern mit n/10  $\text{HNO}_3$  mit n/10  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  gegen Diphenylcarbazid titriert. Die Geschwindigkeitskonstanten und die in Tab. 2 enthaltenen Aktivierungsparameter wurden durch graphische Auswertung bestimmt.

### Konkurrenzreaktionen

20 ml einer 0,25 m Lösung der Bischlornitrosoverbindung bzw. einer 0,5 m Lösung des  $\alpha$ -Chloroxims in Tetrahydrofuran wurden bei  $0^{\circ}$  unter gutem Rühren in 20 ml einer methanolischen Lösung eingetroppt, die gleichzeitig 0,5 m an Piperidin und 0,5 m an Natriummethylat war. Das Reaktionsgemisch wurde 30 Minuten bei  $0^{\circ}$  gerührt und dann kurz zum Sieden erhitzt. Das ausgeschiedene NaCl wurde abfiltriert, das Filtrat mit Methanol auf 100 ml aufgefüllt. Der Gehalt an Piperidin und an  $\alpha$ -Piperidinoxim wurde papierchromatographisch durch Vergleich der Fleckengröße mit der Fleckengröße definierter Standardlösungen bestimmt (Fehlergrenzen etwa  $\pm 5\%$ ). Die Flecken des Piperidins und des Piperidinoxims wurden durch Bedampfen mit Jod oder Ansprühen mit Ninhydrin sichtbar gemacht. Die  $R_F$ -Werte sind in Tab. 11 zusammengestellt, Tab. 12 enthält die Daten der als Vergleichssubstanzen hergestellten Piperidinoxime.

<sup>18)</sup> O. v. SCHICKH u. H. METZGER, E. P. 871768 v. 23. 4. 59/28. 6. 61; W. PRITZKOW u. R. BIELA, unveröffentlicht.

Tabelle 9  
Darstellung und Eigenschaften der Bischlornitrosoverbindungen

Ausgangsolefin	Bischlornitrosoverbindung		Bruttoformel <sup>b)</sup> (Molgewicht)	Analysewerte %						
	Ausbeute % d. Th.	Smp. °C		$\lambda_{\text{max}}^{\text{a)}}$ m $\mu$	C	H	N	Cl	Br	
Isobutylene	66	104—105 <sup>19)</sup>	308	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> ClNO (121,6)	gef. 39,88 ber. 39,52	6,64 6,63	11,38 11,52	28,90 29,17	—	—
Buten-(2)	31	116—118	298	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> ClNO (121,6)						
2-Methylbuten-(1)	27	36—37	313	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> ClNO (135,6)	gef. 44,65 ber. 44,28	7,49 7,43	10,15 10,33	26,42 26,15	—	—
2-Methylbuten-(2)	41	74—75 <sup>20)</sup>	309	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> ClNO (135,6)	gef. 44,12 ber. 44,28	7,39 7,43	10,31 10,33	25,66 26,15	—	—
2-Methylpenten-(1)	56	54,5	308	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> ClNO (149,5)	gef. 47,97 ber. 48,15	7,88 8,08	9,50 9,36	23,82 23,70	—	—
Cyclopenten	20	128—130	300	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> ClNO (133,6)	gef. 44,62 ber. 44,95	6,18 6,04	10,60 10,49	26,40 26,54	—	—
Cyclohexen	15	149—151 <sup>21)</sup>	302	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> ClNO (147,6)	gef. 48,90 ber. 48,82	6,87 6,83	9,43 9,49	23,45 24,02	—	—
Cyclohepten	59	117—118	297	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> ClNO (161,6)	gef. 52,50 ber. 52,02	7,55 7,49	8,20 8,67	22,02 21,93	—	—
Norbornen	82	155—159 <sup>22)</sup>	298	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> ClNO (159,6)	gef. 52,59 ber. 52,67	6,33 6,32	8,74 8,78	22,40 22,21	—	—

<sup>a)</sup> in Benzol; <sup>b)</sup> Formel der monomeren Chlornitrosoverbindung.

<sup>19)</sup> W. IPATIEFF, Ber. deutsch. chem. Ges. **36**, 2003 (1903). H. D. K. DREW u. F. S. H. HEAD, J. chem. Soc. (London) **1934**, 49.

<sup>20)</sup> J. SCHMIDT, Ber. deutsch. chem. Ges. **35**, 3727 (1902).

<sup>21)</sup> A. v. BAEYER, Liebigs Ann. Chem. **278**, 88 (1894).

<sup>22)</sup> G. T. YOUNGBLOOD, C. D. TRIVETTE u. P. WILDER, J. org. Chemistry **23**, 684 (1958).

Tabelle 9 (Fortsetzung)

Ausgangsolefin	Bischlornitrosoverbindung		Bruttoformel <sup>b)</sup> (Molgewicht)	Analysenwerte %						
	Ausbeute % d. Th.	Smp. °C		$\lambda_{\max}^a$ m $\mu$	C	H	N	Cl	Br	
Styrol	24	109—110 <sup>12)</sup>	305	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> ClNO (169,6)	gef. 57,14 ber. 56,66	4,70 4,75	8,52 8,26	20,98 20,90	—	—
p-Methylstyrol	60	101—104 <sup>12)</sup> <sup>13)</sup>	305	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> ClNO (183,6)	gef. 59,68 ber. 58,86	5,43 5,49	7,65 7,63	19,02 19,31	—	—
p-Äthylstyrol	70	110—111	305	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> ClNO (197,7)	gef. 61,21 ber. 60,75	6,32 6,12	7,23 7,08	18,22 17,94	—	—
p-Isopropylstyrol	65	102	305	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> ClNO (211,7)	gef. 62,15 ber. 62,41	6,31 6,68	6,96 6,62	17,00 16,75	—	—
2, 4, 6-Trimethylstyrol	30	110—111 Zers.	305	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> ClNO (211,7)	gef. 62,21 ber. 62,41	6,71 6,68	7,22 6,62	16,92 16,75	—	—
p-Methoxystyrol	72	104 <sup>14)</sup>	305	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> ClNO <sub>2</sub> (199,6)	gef. 54,86 ber. 54,16	5,09 5,05	7,13 7,02	18,19 17,76	—	—
p-Chlorstyrol	40	122	305	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> NO (204,1)	gef. 47,05 ber. 47,08	3,90 3,46	6,84 6,86	34,25 34,75	—	—
p-Bromstyrol	28	129	305	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> BrClNO (248,5)	gef. 38,92 ber. 38,66	3,30 2,84	5,90 5,64	14,55 14,27	32,80 32,16	—
$\alpha$ -Methylstyrol	46	85—87 <sup>13)</sup>	315	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> ClNO (183,6)	gef. 58,58 ber. 58,86	5,48 5,49	7,62 7,63	19,49 19,31	—	—
$\beta$ -Methylstyrol	46	115—119 <sup>13)</sup>	302	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> ClNO (183,6)	gef. 58,59 ber. 58,86	5,34 5,49	8,42 7,63	18,71 19,31	—	—
$\alpha$ -Vinyl-naphthalin	64	113—114 <sup>14)</sup>	292	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> ClNO (219,7)	gef. 66,16 ber. 65,61	4,54 4,59	6,14 6,38	15,56 16,14	—	—
6-Vinylnaphthalin	60	122	305	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> ClNO (223,7)	gef. 63,95 ber. 64,44	6,23 6,31	6,14 6,26	16,54 15,84	—	—

Tabelle 10  
Darstellung und Eigenschaften der  $\alpha$ -Chloroxime

Ausgangsolefin	Ausbeute % d. Th.	Smp. °C	$\alpha$ -Chloroxim				
			Bruttoformel (Molgewicht)	Analysenwerte %			
				C	H	N	Cl
Buten-(2)	61	— <sup>a)</sup>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> ClNO (121,6)	gef. 39,65	6,29	11,18	28,99
				ber. 39,52	6,63	11,52	29,17
2-Methylbuten-(2)	60	42—46 <sup>20)</sup> 23)	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> ClNO (135,6)	gef. 44,32	7,52	10,35	26,13
				ber. 44,28	7,43	10,33	26,15
Cyclopenten	60	49—52	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> ClNO (133,6)	gef. 45,67	5,79	10,09	26,70
				ber. 44,95	6,04	10,49	26,54
Cyclohexen	80	78—79 <sup>18)</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> ClNO (147,6)	gef. 49,78	7,44	9,40	23,33
				ber. 48,82	6,83	9,49	24,02
Cyclohepten	73	38—40	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> ClNO (161,6)	gef. 52,77	7,19	8,73	21,95
				ber. 52,02	7,49	8,67	21,93
$\beta$ -Methylstyrol	90	86—88 <sup>24)</sup>	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> ClNO (183,6)	gef. 59,44	5,86	7,58	19,40
				ber. 58,86	5,49	7,63	19,31

<sup>a)</sup> das Chloroxim fiel als hochviscoses Öl an.

### Darstellung der Bis-( $\beta$ -nitrostyrole)

In einen mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Tropftrichter ausgerüsteten 2 Liter-Dreihalskolben werden 0,5 Mol Bischlornitrosoverbindung und 1000 ml Äther gegeben. Zu dieser Mischung tropft man bei Zimmertemperatur unter gutem Rühren schnell 105 g reines (zuerst über Phthalsäureanhydrid, dann über Natrium destilliertes) Triäthylamin. Die Eliminierung macht sich sofort durch eine Temperaturerhöhung, durch die Ausscheidung von Triäthylaminchlorhydrat und durch eine Gelb- bis Orangefärbung des Reaktionsgemisches bemerkbar.

Nach etwa 1 Stunde ist die Reaktion beendet; man rührt noch 4 Stunden bei Zimmertemperatur, saugt dann das ausgeschiedene Gemisch von Bisnitrosoolefin und Triäthylaminchlorhydrat scharf ab und verrührt den Filterkuchen mit 1000 ml Wasser. Auf diese Weise bringt man die Hauptmenge des Chlorhydrats in Lösung, das Bisnitrosoolefin wird abgesaugt und mit Methanol gut ausgewaschen. Das erhaltene Produkt ist schon sehr sauber, es kann durch mehrfaches Ausrühren mit Methanol und mit Benzol und anschließendes Trocknen im Vakuum analysenrein erhalten werden. Wegen ihrer geringen Löslichkeit in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln konnten die meisten Bis-( $\beta$ -nitrostyrole) nicht umkristallisiert werden. Nur das p-Äthyl-, das p-Isopropyl- und das 2,4,6-Trimethylderivat ließen sich aus Benzol umkristallisieren.

<sup>23)</sup> S. N. DANLOW u. K. A. OGLOBLIN, J. allg. Chem. (russ.) **22**, 2113 (1952).

<sup>24)</sup> A. DORNOW, H. D. JORDAN u. A. MÜLLER, Chem. Ber. **94**, 67 (1961).



Um den Grundkörper, der sich sehr schnell in ein gelbes, reaktionsträges Produkt (vielleicht ein Polymeres) umwandelt, in reiner Form zu erhalten, setzt man Bischlornitrosoäthylbenzol in Tetrahydrofuran bei 0° mit der äquivalenten Menge an Tri-*n*-butylamin um. Dabei fällt das Bis-( $\beta$ -nitrosostyrol) in sehr reiner Form aus, während das Tributylaminchlorhydrat in Lösung bleibt. Durch Absaugen, Auswaschen mit Tetrahydrofuran und Methanol und Trocknen im Exsikkator erhält man den Grundkörper analysenrein.

Tabelle 11  
R<sub>f</sub>-Werte der  $\alpha$ -Piperidinoxime  
Lösungsmittel: Isobutanol/Ameisensäure/Wasser (4:1:5)  
Papier: S & S 2043 b

Piperidin	R <sub>f</sub> = 0,35
$\alpha$ -Piperidinobutanonoxim	0,44
$\alpha$ -Piperidinoisobutyraldoxim	0,44
$\alpha$ -Piperidino- $\alpha$ -methylbutyraldoxim	0,57
$\alpha$ -Piperidinoisopropyl-methylketoxim	0,59
$\alpha$ -Piperidincyclopentanonoxim	0,51
$\alpha$ -Piperidiono- $\alpha$ -methylvaleraldoxim	0,66
$\alpha$ -Piperidincyclohexanonoxim	0,64
$\alpha$ -Piperidincycloheptanonoxim	0,62
$\alpha$ -Piperidinophenylacetaldoxim	0,65
$\alpha$ -Piperidino- $\alpha$ -phenylpropionaldoxim	0,67
$\alpha$ -Piperidinophenylacetoxim	0,77

Bis-( $\beta$ -nitroso-*p*-bromstyrol) wird aus der entsprechenden, extrem schwer löslichen Bischlornitrosoverbindung am besten durch Umsetzung mit Triäthylamin in siedendem Benzol erhalten, weil beim Arbeiten in Äther bei Zimmertemperatur die Umsetzung nicht vollständig ist. Die Eigenschaften und Analysenwerte der gewonnenen Bis-( $\beta$ -nitrostyrole) sind in Tab. 6 zusammengestellt.

#### Umsetzung der Bis-( $\beta$ -nitrostyrole) mit Piperidin

10 mMol des Bisnitrosoolefins werden in 10 ml Benzol suspendiert und mit 1,27 g (15 mMol) Piperidin versetzt. Bei gutem Umschütteln, eventuell bei kurzem Aufkochen, löst sich das Bisnitrosoolefin unter exothermer Reaktion und unter Entfärbung auf. Man läßt das Benzol verdunsten und versetzt den Rückstand mit 5 ml Methanol. Die ausgeschiedenen Kristalle werden scharf abgesaugt. Durch Umkristallisieren aus Methanol erhält man das  $\alpha$ -Piperidinoxim analysenrein.

Mit dem Grundkörper konnte nur dann ein Piperidinoxim erhalten werden, wenn man ganz frisch hergestellte Präparate verwandte. Die Daten der  $\alpha$ -Piperidinoarylacetaldoxime sind in Tab. 7 zusammengestellt.

#### Reduktion der Bis-( $\beta$ -nitrostyrole) mit LiAlH<sub>4</sub>

In einen mit Rührer, Rückflußkühler und Einfüllstutzen versehenen 1 Liter-Dreihalskolben gibt man 250 ml absoluten Äther und 5,7 g (150 mMol) LiAlH<sub>4</sub>. Unter gutem Rühren trägt man bei 20–25°C 50 mMol des Bisnitrosoolefins ein und erhitzt 1 Stunde am Rückfluß. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf 500 g Eis gegossen und dann mit 10proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf pH  $\approx$  1 angesäuert.

Tabelle 12

Darstellung der  $\alpha$ -Piperidinoxime aus den entsprechenden Bischlornitrosoverbindungen

$\alpha$ -Piperidino-	Ausbeute % d. Th.	Smp. °C	Bruttoformel (Molgewicht)	Analysenwerte %			
				C	H	N	ÄG. <sup>a)</sup>
-isobutyraldoxim	59	138—139 <sup>25)</sup>	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O (170,3)	gef. 63,79 ber. 63,49	10,64 10,66	15,85 16,46	176 170,3
- $\alpha$ -methylbutyraldoxim	58	147—148	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O (184,3)	gef. 65,11 ber. 65,17	10,72 10,94	15,01 15,20	186 184,3
-isopropyl-methylketoxim	60	98—99 <sup>26)</sup>	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O (184,3)	gef. 65,19 ber. 65,17	11,00 10,94	15,32 15,20	184,5 184,3
-cyclopentanonoxim	53	159—161	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O (182,3)	gef. 66,14 ber. 65,89	9,95 9,96	15,21 15,37	176 182,3
- $\alpha$ -methylvaleraldoxim	81	135—136	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O (198,3)	gef. 66,90 ber. 66,62	11,16 11,18	13,63 14,13	201 198,3
-cyclohexanonoxim	35	119—121 <sup>27)</sup>	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O (196,3)	gef. 67,57 ber. 67,30	10,19 10,27	14,19 14,27	198 196,3
-phenylacetaldoxim	16	136 <sup>12)</sup>	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O (218,3)	gef. 71,70 ber. 71,52	8,17 8,31	12,84 12,83	— 218,3
-phenylacetoxim	60	110—111 <sup>12)</sup>	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O (232,3)	gef. 72,80 ber. 72,38	8,82 8,68	12,39 12,06	231 232,3

<sup>a)</sup> Äquivalentgewicht.

Die ätherische Schicht wird abgetrennt, die wäßrige noch einmal mit Äther ausgezogen. Dann bringt man die wäßrige Schicht mit 10proz. Natronlauge auf pH = 12 und treibt das freigesetzte Amin mit Wasserdampf über. Zur Bestimmung desamins wird der gesamte Inhalt der Vorlage mit 0,5 n HCl gegen Methylrot titriert. Die erhaltene Lösung wird im Vakuum zur Trockene eingengt. Zur Charakterisierung desamins überführt man das erhaltene Chlorhydrat mit Natronlauge und Benzoylchlorid in das entsprechende Benzamid, dieses wird aus Methanol umkristallisiert. Die Ergebnisse der Reduktionen sind in Tab. 8 zusammengestellt.

Dem Leiter der Abt. Forschung und Entwicklung der VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, Herrn Dr. K. WEHNER, danken wir für die Förderung unserer Arbeit.

<sup>25)</sup> W. HÜCKEL u. P. ACKERMANN, J. prakt. Chem. (2), **136**, 15 (1933).<sup>26)</sup> W. A. TILDEN u. M. O. FORSTER, J. chem. Soc. (London) **1894**, 324.<sup>27)</sup> A. J. BIRCH, J. chem. Soc. (London) **1944**, 314.

Herrn R. BIELA, Fräulein G. BAUDISCH und Fräulein R. SIMKE danken wir für ihre Mithilfe bei den präparativen Arbeiten.

Merseburg, Institut für Chemie und Technologie der organischen Grund- und Zwischenprodukte der Technischen Hochschule für Chemie „Carl Schorlemmer“.

Leuna, Zentrales Versuchslaboratorium des VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. November 1964.