

Säurekatalysierte Reaktionen von Nitrosoverbindungen. III¹⁾

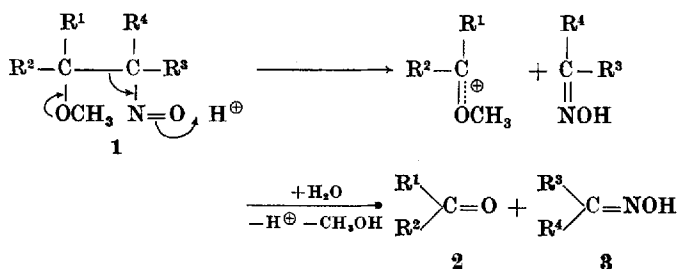
Fragmentierung von β -substituierten Nitrosoverbindungen

Von W. PRITZKOW und H. THIEME²⁾

Inhaltsübersicht

β -Nitrosoäther fragmentieren bei Einwirkung starker Säuren unter Bildung von Carbonylverbindungen und Oximen. Die Fragmentierung geht von den monomeren Nitrosoäthern, die in einigen Fällen daneben ablaufende Eliminierung geht von den Bisnitrosoäthern aus. Auch β -Nitrosoamine, β -Chlornitrosoverbindungen und β -alkylierte Nitrosoverbindungen können unter Fragmentierung reagieren.

In der vorigen Mitteilung¹⁾ wurde erwähnt, daß β -Nitrosoäther unter dem Einfluß starker Säuren fragmentieren:



Eine der Fragmentierung von β -Nitrosoäthern nahe verwandte Reaktion wurde von PILOTY beschrieben: bei der Dehydrierung von Trihydroxy-tert.-butylhydroxylamin entstehen Formaldehyd und das Oxim von Dihydroxyaceton³⁾.

Wir stellten die β -Nitrosoäther **1** teils durch Peressigsäureoxydation der SCHIFFSchen Basen (Methode A), teils durch Dehydrierung der Hydroxylamine mit Brom (Methode B) dar (Tab. 1). Die Verbindungen fielen mit Ausnahme von **1i** dimer an; sofern die Nitrosogruppe tertiär gebunden war, trat beim Auflösen in Methanol oder Dioxan Dissoziation zum Monomeren ein.

¹⁾ 2. Mitteilung: W. PRITZKOW u. W. RÖSLER, Liebigs Ann. Chem. **703**, im Druck.

²⁾ H. THIEME, Dissertation, TH Merseburg 1967.

³⁾ O. PILOTY u. O. RUFF, Ber. dtsch. chem. Ges. **30**, 1656 (1897).

Tabelle I
 β -Nitrosoäther $\begin{array}{c} R^1 \quad R^4 \\ | \quad | \\ R^2-C-C-R^3 \quad I \\ | \\ OCH_3 \quad NO \end{array}$

I ^{a)}	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Darst. Ausbeute b) o./d. Th.	Schmp. °C	$\lambda_{max}^c)$ m μ	$\epsilon_{max}^c)$	Bruttoformel (Molgewicht)	Analyse (%)		
										C	H	N
a	H	H	H	H	41	74	288	8620	C ₆ H ₁₄ N ₂ O ₄ (178,2)	ber. 40,44 gef. 40,18	7,92 7,52	15,72 15,52
b	CH ₃	CH ₃	H	H	70	37	304	8640	C ₁₀ H ₂₂ N ₂ O ₄ (234,3)	ber. 51,25 gef. 51,73	9,46 9,45	11,96 12,18
c	H	H	CH ₃	CH ₃	54	29	298	6350	C ₁₀ H ₂₂ N ₂ O ₄ (234,3)	ber. 51,25 gef. 51,64	9,46 9,65	11,96 12,47
d ^{d)}	H	C ₂ H ₅	H	H	70	—	291	4300	C ₁₀ H ₂₂ N ₂ O ₄ (234,3)	ber. 51,25 gef. —	9,46 —	11,96 —
e	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	60	—	304	6690	C ₁₂ H ₂₆ N ₂ O ₄ (262,3)	ber. 54,94 gef. 55,17	9,99 10,26	10,68 11,24
f	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	33	44	295	5570	C ₁₂ H ₂₆ N ₂ O ₄ (262,3)	ber. 54,94 gef. 54,81	9,99 9,85	10,68 10,92
g	CH ₃	C ₃ H ₇	H	H	58	10	302	6600	C ₁₄ H ₃₀ N ₂ O ₄ (290,4)	ber. 57,90 gef. 58,21	10,41 10,61	9,65 10,12
h	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	80	54	302	5530	C ₁₄ H ₃₀ N ₂ O ₄ (290,4)	ber. 57,90 gef. 57,77	10,41 10,18	9,65 9,58
i	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	57	1	695	17	C ₇ H ₁₅ NO ₂ (145,2)	ber. 57,90 gef. 58,60	10,41 10,40	9,65 10,44
k	—(CH ₂) ₅ —	—	H	H	81	101	308	8290	C ₁₆ H ₃₀ N ₂ O ₄ (314,4)	ber. 61,12 gef. 61,07	9,62 9,68	8,91 9,33

a) alle Verbindungen außer **11** sind dimer,

b) A = Persäureoxydation der Scharfschen Base; B = Dehydrierung des Hydroxylamins mit Brom,

c) die Absorption im Bereich um 300 m μ wurde unmittelbar nach dem Auflösen in Methanol, die Absorption im Bereich um 700 m μ etwa 20 Stunden nach dem Auflösen in Dioxan bestimmt,

d) diese Verbindung ist mit dem entsprechenden Oxim verunreinigt.

Alle β -Nitrosoäther reagierten beim Erwärmen mit wäßriger oder methanolischer Schwefelsäure unter Fragmentierung. Die Fragmentierungsprodukte wurden in die 2, 4-Dinitrophenylhydrazone überführt, papierchromatographisch getrennt⁴⁾ und nach Elution spektralphotometrisch bestimmt (Tab. 2).

Tabelle 2

Fragmentierung von β -Nitrosoäthern bei 60–70°

1	$\begin{array}{c} \text{R}^1 \quad \text{R}^4 \\ \quad \\ \text{R}^2 - \text{C} - \text{C} - \text{R}^3 \\ \quad \\ \text{OCH}_3 \quad \text{N}=\text{O} \end{array}$				Reaktionsbedingungen ^{a)}	Reaktionsprodukte (% d. Th.)				
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴		2	3	4	5	N ₂ O
a	H	H	H	H	C	—16—		12 ^{b)}	—	—
					D	—23—		9 ^{b)}	—	—
b	CH ₃	CH ₃	H	H	C	44	40	—	31	—
					D	78	60	—	—	—
c	H	H	CH ₃	CH ₃	C	43	38	46	—	39
					D	13	9	14	—	—
					E	90	90	—	—	—
e	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	C	51	34	—	14	—
					D	16	17	27	—	—
f	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C	15	18	72	—	38
					D	16	17	27	—	—
					E	87	97	—	—	—
					F	75	86	—	—	—
g	CH ₃	C ₃ H ₇	H	H	C	53	23	—	29 ^{c)}	—
					D	83	61	—	—	—
					E	99	100	—	—	—
h	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	C	27 ^{d)}	61	21	—	—
					D	8	8	14	—	38
					E	99	100	—	—	—
					F	75	86	—	—	—
i	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C	—94—		—	—	—
					F	—88—		—	—	—
					G	—96—		—	—	—
k	—(CH ₂) ₅ —		H	H	C	31	37	—	33 ^{e)}	—
					D	85	81	—	—	—

a) C: 50proz. H₂SO₄/H₂O; D: 20proz. H₂SO₄/CH₃OH; E: 20proz. H₂SO₄/CH₃OH nach Monomerisierung; F: reines Methanol; G: 0,5 m HClO₄ in 75proz. Dioxan nach Monomerisierung (Temperatur 30°),

b) Acetaldehyd, könnte auch als Umlagerungsprodukt (5) aufgefaßt werden,

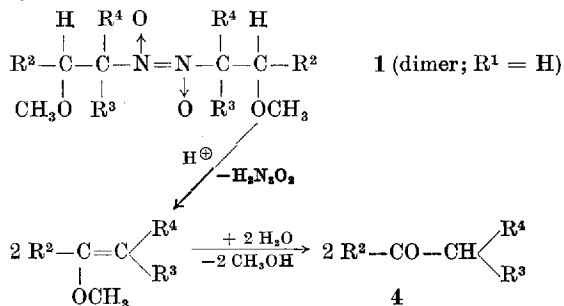
c) Gemisch aus etwa gleichen Mengen an Hexanon-(2) und Hexanon-(3),

d) außerdem 36% d. Th. 2:Methylpenten-(2)-al (Kondensationsprodukt des Propionaldehyds),

e) Cycloheptanon.

4) W. PRITZKOW u. H. SCHAEFER, Chem. Ber. **93**, 2151 (1960).

Beim Einsatz tertiärer Nitrosoverbindungen wurden die erwarteten Fragmentierungsprodukte nur dann in quantitativen Ausbeuten gefunden, wenn die Lösungen der Bisnitrosoäther vor der Einwirkung der Säure kurz erhitzt und die Bisnitrosoverbindungen dadurch monomerisiert wurden. Offenbar geht von den Bisnitrosoverbindungen eine Nebenreaktion aus; die Analyse der Reaktionsprodukte (Tab. 2) deutet darauf hin, daß es sich um eine Eliminierung handelt:



Da Eliminierungsprodukte beim Einsatz monomerer bzw. monomerisierter Nitrosoäther nicht gefunden werden, muß man annehmen, daß die unter Eliminierung verlaufende Säurezersetzung tertiärer Nitrosoalkane nicht, wie in der 1. Mitteilung⁵⁾ formuliert, an den Nitrosomonomeren, sondern an den Nitrosodimeren angreift.

Wie wir inzwischen festgestellt haben, verläuft die Säurezersetzung von tert.-Nitrosobutan nach einem Geschwindigkeitsgesetz

$$\text{RG} = k_3[\text{H}^\oplus] [\text{Nitrosomonomeres}]^2,$$

Tabelle 3

Disproportionierende Umlagerung von Bisnitrosoäthern **1** ($\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}$)

Ausgangs- verbindung 1	Reaktionsprodukte (% d. Th.)		
	6	7	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2 \text{HCl}$
a	a)	a)	94
b	52	58 ^{b)}	80
d	a)	a)	23
g	a)	a)	41
k	a)	a)	56

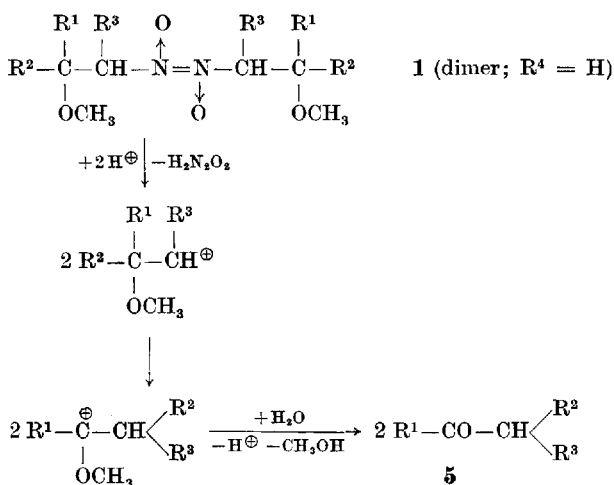
a) nicht bestimmt,

b) Gemisch aus etwa gleichen Mengen α -Methoxyisobuttersäure und Methacrylsäure.

⁵⁾ 1. Mitteilung: G. COLLIN, R. HÖHN, H. G. HAUTHAL, H. HÜBNER, W. PRITZKOW, W. ROLLE, H. SCHAEFER u. M. WAHREN, Liebigs Ann. Chem. **702**, 55 (1967).

was ebenfalls darauf hindeutet, daß der Säurezersetzung eine Dimerisierung zur Bisnitrosoverbindung vorangeht⁶⁾.

Nitrosoäther mit sekundär oder primär gebundener Nitrosogruppe liefern bei der Säurezersetzung in wäßrigem Medium außer den Fragmentierungsprodukten noch Ketone **5** mit umgelagertem Kohlenstoffgerüst; so entsteht aus **1b** Methyläthylketon. Die Bildung der umgelagerten Carbonylverbindungen läßt sich durch eine Solvolyse der Bisnitrosoverbindung unter nucleophiler 1,2-Umlagerung erklären.

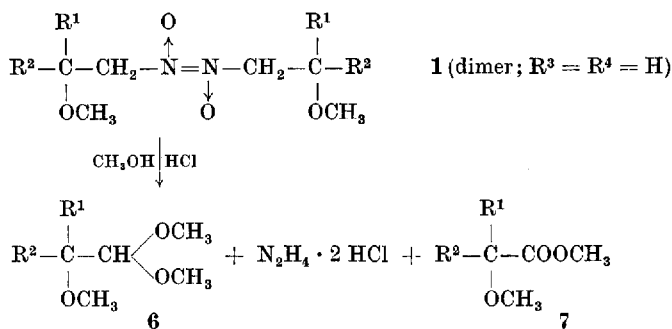


Die bei der Eliminierungs- und der Umlagerungsreaktion formulierte untersalpetrige Säure wurde in keinem Fall nachgewiesen. Die eindeutig identifizierten gasförmigen Produkte N_2O und N_2 können aber als Zersetzungsprodukte von $H_2N_2O_2$ aufgefaßt werden. Diese Gase könnten sich allerdings auch aus einem Zwischenprodukt bilden, ohne daß überhaupt untersalpetrige Säure auftritt.

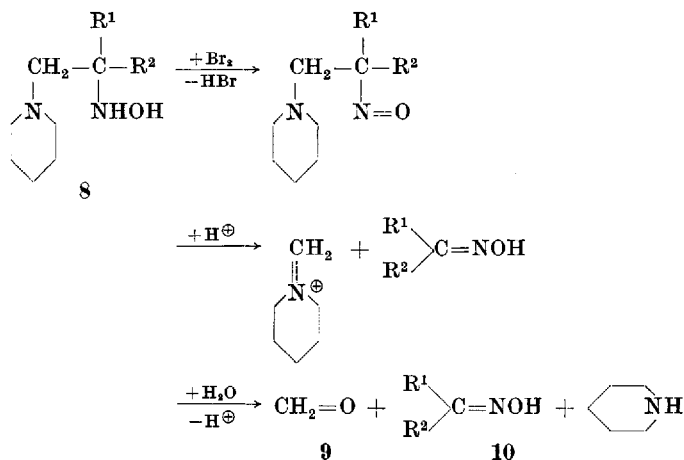
Bei der Säurezersetzung von Bisnitrosoäthern mit primär gebundener Nitrosogruppe sollte man neben der Fragmentierung auch eine disproportionierende Umlagerung⁵⁾ erwarten. Diese Reaktion kommt aber unter den hier angewandten Reaktionsbedingungen (bei 60–70°) offenbar nicht zum Zuge, da die Dissoziation zu Mononitrosoverbindungen ($\Delta H^* \sim 25$ kcal/Mol) bei hohen Temperaturen gegenüber der disproportionierenden Umlagerung ($\Delta H^* \sim 12$ kcal/Mol) begünstigt ist. Unter den in der 1. Mitteilung angewandten Reaktionsbedingungen liefert **1b** die erwarteten Disproportionierungsprodukte, und auch die anderen Bis- β -nitrosoäther mit primär ge-

⁶⁾ R. HÖHN u. W. PRITZKOW, unveröffentlicht.

bundener Nitrosogruppe reagieren entsprechend (Tab. 3):



Die Fragmentierung von β -Nitrosoaminen ist schon aus einer Arbeit von CHOW⁷⁾ bekannt; allerdings konnte CHOW die β -Nitrosoamine, die er durch photochemische Addition von N-Nitrosopiperidin an Olefine herstellte, nicht isolieren. Wir stellten drei β -Nitrosoamine aus den entsprechenden Hydroxylaminoverbindungen und Brom dar; auch uns gelang die Isolierung der Nitrosoverbindungen nicht. Die blauen Lösungen der Nitrosoamine entfärben sich langsam, bei der Aufarbeitung erhält man die erwarteten Fragmentierungsprodukte (Tab. 4):



Interessanterweise sind die blauen Lösungen der β -Nitrosoamine um so stabiler, je höher die Acidität ist; offenbar sind die Ammoniumsalze nicht fragmentierbar; auch nicht auf dem von CHOW⁷⁾ angenommenen Weg über einen cyclischen Übergangszustand 11.

⁷⁾ Y. L. CHOW, J. Amer. chem. Soc. 87, 4642 (1965).

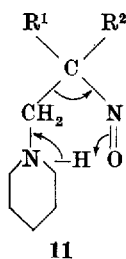


Tabelle 4
Fragmentierung von β -Nitrosoaminen

Ausgangs- verbindung 8	R ¹	R ²	Reaktionsprodukte (% d. Th.)	
			9	10
a	CH ₃	CH ₃	90	87
b	CH ₃	C ₂ H ₅	100	100
c	-(CH ₂) ₅ -		100	99

β -Chlornitrosoverbindungen besitzen wie β -Nitrosoäther die strukturellen Voraussetzungen für eine Fragmentierung, und tatsächlich konnten wir die erwartete Reaktion bei zwei monomeren NOCl-Addukten tetrasubstituierter Äthylene nachweisen (Tab. 5):

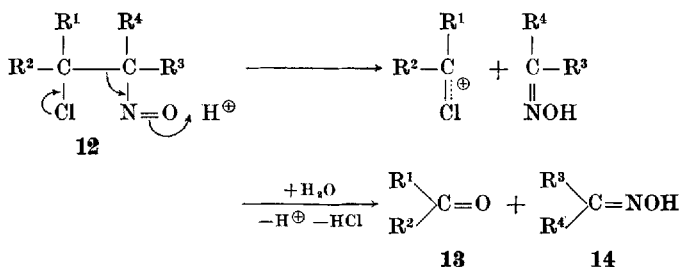


Tabelle 5
Fragmentierung von β -Chlornitrosoverbindungen **12**

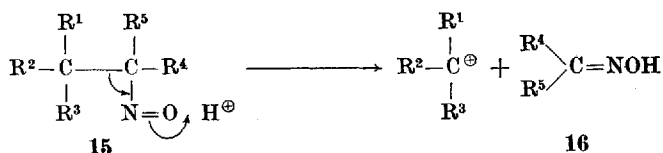
Ausgangs- verbindung 12	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Reaktionsprodukte (% d. Th.)	
					13	14
a	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	—	79
b	-(CH ₂) ₅ -		-(CH ₂) ₅ -		—	33

Bischlornitrosoverbindungen aus di- und trisubstituierten Äthylenen lieferten keine Fragmentierungsprodukte. Chloratome stabilisieren das abgespaltene Carbeniumion offenbar nur schwach, deshalb ist bei β -Chlornitrosoverbindungen die prototrope Umlagerung gegenüber der Fragmentierung stark bevorzugt.

Aus Untersuchungen über die BECKMANN-Umlagerung von Oximen ist bekannt, daß α , α -disubstituierte Oxime fragmentiert werden⁸⁾. Die Stabilisierung eines Carbeniumions durch drei organische Reste reicht also aus, um eine Fragmentierung zu ermöglichen. Auch bei Nitrosoverbindungen tritt Fragmentierung ein, wenn ein tertiäres Carbeniumion abgespalten werden

⁸⁾ H. P. FISCHER, C. A. GROB u. E. RENK, *Helv. chim. Acta* **45**, 2539 (1962); C. A. GROB u. P. W. SCHLISS, *Angew. Chem.* **79**, 1 (1967).

kann (Tab. 6):



Die primären Bisnitrosoalkane **15a** und **15b** liefern außer den Fragmentierungsprodukten noch Aldoxime mit unverändertem Kohlenstoffgerüst (Tab. 6):

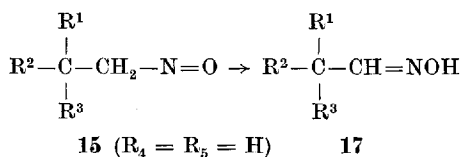
Tabelle 6

Fragmentierung von Nitrosokohlenwasserstoffen **15**

Ausgangs- verbindung 15	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Reaktions- bedingungen ^{a)}	Reaktionsprodukte (% d. Th.)	
							16	17
a ^{b)}	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	C	9	64
						D	22	64
b ^{b)}	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	H	C	18	53
						D	20	82
c	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C	98	—
						D	98	—

a) C: 50% H₂SO₄/H₂O; D: 20% H₂SO₄/CH₃OH.

b) dimere Nitrosoverbindung



Die Kinetik der Fragmentierung von monomeren Nitrosoäthern und Nitrosokohlenwasserstoffen wurde in 75proz. Dioxan unter Verwendung von Perchloräsure als Katalysator untersucht. Bei konstanter Säurekonzentration verlief die Reaktion nach 1. Ordnung:

$$RG = k' [\text{Nitrosomoneres}].$$

Beim Auftragen von k' gegen $[\text{HClO}_4]$ ergab sich keine Gerade; offenbar herrscht hier Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und der HAMMETTSchen Aciditätsfunktion h_0 . Wir haben deshalb in Anlehnung an KREVOY⁹⁾ die Geschwindigkeitskonstanten nach

$$\log \frac{k'}{[\text{HClO}_4]} - m \cdot [\text{HClO}_4] = \log k_2$$

auf den Grenzwert $[\text{HClO}_4] = 0$ extrapoliert.

⁹⁾ M. M. KREVOY, J. Amer. chem. Soc. 78, 4236 (1956).

Tabelle 7
Fragmentierung monomerer Nitrosoverbindungen
durch Perchlorsäure in 75proz. Dioxan bei 40°

Ausgangs- verbindung	$k_2 \cdot 10^4$ l/Mol sec	ΔH^* kcal/Mol	ΔS^* cal/Mol · grad
1c ^{a)}	1,40	18,1	-19
1h ^{a)}	67,6	18,3	-10
1i	945	15,7	-10
15c	0,117	21,7	-14

a) durch kurzes Erwärmen im Lösungsmittel monomerisiert.

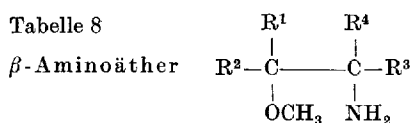
Die in Tab. 7 zusammengestellten Ergebnisse der kinetischen Messungen zeigen, daß die Fragmentierung um so schneller verläuft, je stabiler das abgespaltene Carbeniumion ist.

Beschreibung der Versuche

Darstellung der Bis- β -nitrosoäther 1 (Tab. 1)

Die Verbindungen 1b, 1e und 1g wurden aus den entsprechenden Olefinen über die Bis-chlornitrosoverbindungen und die α -Methoxyoxime¹⁰⁾ gewonnen. Die Methoxyoxime wurden in methanolischer Lösung bei Normaldruck in Gegenwart von RANEY-Nickel hydriert, die gewonnenen Methoxyamine (Tab. 8) wurden nach der Methode von EMMONS¹¹⁾ (Methode A) in Bis- β -nitrosoäther überführt. Verbindung 1i wurde aus Tetramethyläthylen über die Chlornitrosoverbindung und das Aziridin¹²⁾ gewonnen. Das Aziridin wurde mit methanolischer Schwefelsäure in das Methoxyamin (Tab. 8) überführt¹³⁾, aus dessen

Tabelle 8



R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ausbeute %	Kp. °C/Torr	n _D /20°	Lit.
H	H	H	H	34	90—92/760	1,4038	13)
CH ₃	CH ₃	H	H	75	123/760	1,4227	10)
CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	54	53—54/10	1,4347	
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	64	135—136/760	1,4270	10)
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	64	143—145/760	1,4328	

¹⁰⁾ S. N. DANILOW u. K. A. OGLOBLIN, J. allg. Chem. (russ.) **22**, 2113 (1952); K. A. OGLOBLIN, J. allg. Chem. (russ.) **22**, 2121 (1952); M. ANGERMANN, J. BEGER, G. COLLIN, A. EBENROTH, R. HELLMIG, K. LUNKWITZ, P. PABST, U. PRIETZ, W. PRITZKOW, H. SCHAEFER, R. SIEDLER u. R. WELLER, Wiss. Zeitschr. Techn. Hochsch. f. Chemie Leuna-Merseburg **8**, 187 (1966).

¹¹⁾ W. D. EMMONS, J. Amer. chem. Soc. **79**, 6522 (1957).

¹²⁾ G. L. CLOSS u. S. J. BROIS, J. Amer. chem. Soc. **82**, 6068 (1960).

¹³⁾ W. HARDER, E. PFEIL u. K. F. ZENNER, Chem. Ber. **97**, 510 (1964). K. F. ZENNER, Dissertation, Univ. Marburg 1961.

Benzalverbindung nach der Methode von EMMONS¹¹⁾ das Hydroxylamin mit 48% Ausbeute gewonnen wurde (Tab. 10). Dehydrierung des Hydroxylamins mit Brom (Methode B) lieferte **II**.

Verbindung **1a** wurde aus dem über Äthylenimin gewonnenen¹³⁾ Methoxyäthylamin (Tab. 8) nach der Methode von EMMONS¹¹⁾ dargestellt. Alle anderen β -Nitrosoäther wurden über β -Nitroalkohole, β -Nitroäther und β -Hydroxylaminoäther gewonnen.

Darstellung der β -Nitroalkohole

Die Darstellung erfolgte durch Kondensation von Carbonylverbindungen mit Nitroalkanen in alkalischem Milieu¹⁴⁾.

Darstellung der β -Nitroäther (Tab. 9)

0,25 Mol β -Nitroalkohol und 0,3 g $AlCl_3$ in 50 ml wasserfreiem Äther werden bei 10° innerhalb von 1 Stunde unter Rühren mit 0,35 Mol ätherischer Diazomethan-Lösung versetzt. Während dieser Zeit gibt man noch mehrmals kleine Mengen an $AlCl_3$ zu. Nach 3–5 Stunden wäscht man mit 3proz. Salzsäure und mit Wasser. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird destillativ aufgearbeitet.

Darstellung der β -Hydroxylaminoäther (Tab. 10)

0,1 Mol β -Nitroäther in 40 ml Tetrahydrofuran wird mit 8 g NH_4Cl in 120 ml Wasser vereinigt. Unter heftigem Rühren trägt man bei 10° innerhalb von 20 Minuten 20 g Zinkstaub ein. Nach 2 Stunden Rühren wird auf einer Nutsche filtriert und der Filterkuchen mehrmals mit Äther gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden mit Salzsäure versetzt, dann trennt man die Ätherphase ab, aus der man nicht umgesetzten Nitroäther wiedergewinnen kann. Die wäßrige Phase wird im Vakuum auf 40 ml eingengt, mit festem KOH alkalisch gemacht und mehrmals ausgeäthert. Nach Trocknen mit festem KOH wird destillativ aufgearbeitet.

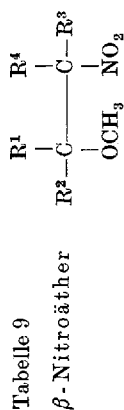
Dehydrierung der β -Hydroxylaminoäther mit Brom (Tab. 1)

50 mMol Hydroxylaminoverbindung in 50 ml 1 n H_2SO_4 werden tropfenweise bei 0° unter Rühren mit 50 ml einer Lösung von 50 mMol Brom in 50 ml 3 n NaOH versetzt. Beim Einsatz tertiärer Hydroxylaminoverbindungen scheidet sich die monomere Nitrosoverbindung als blaues Öl ab, das nach Trocknen über Na_2SO_4 im Kühlschrank unter gleichzeitiger Dimerisierung kristallisiert. Beim Einsatz primärer Hydroxylaminoverbindungen scheidet sich der Bis- β -nitrosoäther häufig kristallin aus und kann abgesaugt werden. In allen anderen Fällen muß die gebildete Bisnitrosoverbindung mit Methylenchlorid extrahiert werden; sie hinterbleibt (verunreinigt durch das entsprechende Oxim) beim Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum.

Tertiäre Bisnitrosoverbindungen werden durch Lösen in Methanol bei Raumtemperatur und Kristallisieren bei -80° gereinigt. Die kristallinen primären Bisnitrosoäther werden

¹⁴⁾ M. DE MONTMOLLIN u. F. ACHERMANN, *Helv. chim. Acta* **12**, 874 (1929); B. M. VANDERBILT u. H. B. HASS, *Ind. Engng. Chem.* **32**, 34 (1940); E. F. DEGERING u. R. J. HOAGLIN, *Proc. Indiana Acad. Sci.* **52**, 119 (1942); *Chem. Abstr.* **38**, 1470 (1944). D. NIGHTINGALE u. J. R. JANES, *J. Amer. chem. Soc.* **66**, 352 (1944); A. LAMBERT u. A. LOWE, *J. chem. Soc. (London)* **1947**, 1517; G. A. R. KON, *J. chem. Soc. (London)* **1951**, 843; A. DORNOW u. A. MÜLLER, *Chem. Ber.* **93**, 41 (1960); W. E. NOLAND, *Org. Synth.* **41**, 67 (1961).

Tabelle 9



R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ausbeute %	Kp. °C/Torr	n _D /20°	Bruttoformel (Molgewicht)	Analyse (%) C	H
C ₂ H ₅	H	H	H	76	71—73/11	1,4256	C ₆ H ₁₁ NO ₃ (133,2)	ber. 45,10 gef. 45,13	8,32 8,42
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	80	75—76/12	1,4368	C ₆ H ₁₃ NO ₃ (147,2)	ber. 48,96 gef. 49,45	8,94 9,05
H	H	CH ₃	CH ₃	51	63—65/12	1,4194	C ₆ H ₁₁ NO ₃ (133,2)	ber. 45,10 gef. 44,93	8,32 8,36
CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	73	64—66/9	1,4278	C ₆ H ₁₃ NO ₃ (147,2)	ber. 48,96 gef. 48,83	8,94 9,36
C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	78	82—83/15	1,4314	C ₇ H ₁₅ NO ₃ (161,2)	ber. 52,17 gef. 52,69	9,38 9,18
—(CH ₂) ₅ —		H	H	86	129—131/13	1,4774	C ₈ H ₁₅ NO ₃ (173,2)	ber. 55,49 gef. 55,57	8,73 9,08

Tabelle 10
 β -Hydroxylamino-äther

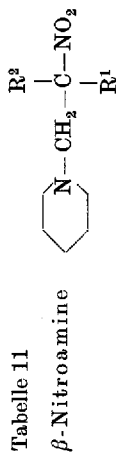
$$\begin{array}{c} \text{R}^1 \quad \text{R}^4 \\ | \quad | \\ \text{R}^2 - \text{C} - \text{C} - \text{R}^3 \\ | \quad | \\ \text{OCH}_3 \quad \text{NHOH} \end{array}$$

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ausbeute %	Schmp. °C	Kp. °C/Torr	n _D /20°	Bruttoformel (Molegewicht)	Analyse (%) C	H	N
C ₂ H ₅	H	H	H	39	—	89—91/10	1,4400	C ₃ H ₁₃ NO ₂ (119,2)	ber. 50,41 gef. 50,72	10,99 11,11	11,75 11,75
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	57	—	94—95/13	1,4469	C ₆ H ₁₃ NO ₂ (133,2)	ber. 48,96 gef. 49,45	8,94 9,05	9,52 10,28
H	H	CH ₃	CH ₃	52	—	78—79/12	1,4340	C ₃ H ₁₃ NO ₂ (119,2)	ber. 50,41 gef. 51,08	10,99 11,18	11,75 11,94
CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	74	30—31	77—78/6	—	C ₆ H ₁₃ NO ₂ (133,2)	ber. 54,10 gef. 54,00	11,35 11,50	10,52 10,83
C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	61	—	84—85/5	1,4450	C ₇ H ₁₇ NO ₂ (147,2)	ber. 57,12 gef. 57,54	11,64 11,60	9,51 9,90
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	48 ^a	60—62	—	—	C ₇ H ₁₇ NO ₂ (147,2)	ber. 57,12 gef. 57,41	11,64 11,62	9,51 9,65
—(CH ₂) ₅ —	H	H	H	39	20—23 ^b	104—106/1	1,4858	C ₃ H ₁₇ NO ₂ (159,2)	ber. 60,34 gef. —	10,76 —	8,80 —

^a) aus der Schiffschen Base nach Emmons¹¹⁾,

^b) Oxalat Schmp. = 154—155° C₁₈H₃₈N₂O₂ ber.: C 52,92; H 8,88; N 6,86;
 (408,5) gef.: C 52,82; H 8,98; N 7,13.

Tabelle 11



R ¹	R ²	Ausbeute %	Schmp. °C	Kp. °C/Torr	n _D /20°	Bruttoformel (Molgewicht)	C	H	N
CH ₃	CH ₃	67	20–21 ¹⁵⁾	83–85/2	1,4667	C ₉ H ₁₈ N ₂ O ₂ (186,2)	ber. 58,03 gef. —	9,74 —	15,04 —
C ₂ H ₅	CH ₃	52	—	113–115/6	1,4710	C ₁₀ H ₂₀ N ₂ O ₂ (200,3)	ber. 59,97 gef. 60,28	10,07 10,17	13,95 14,30
—(CH ₂) ₅ —	—	46	31–33	136–138/2	—	C ₁₂ H ₂₂ N ₂ O ₂ (226,3)	ber. 63,68 gef. 63,76	9,80 9,81	12,38 12,57

¹⁵⁾ H. G. JOHNSON, J. Amer. chem. Soc. **68**, 12 (1946).

schnell aus Methanol umkristallisiert, wobei die Temperatur nicht über 50° steigen soll. Alle anderen Bisnitroverbindungen werden bei Raumtemperatur in Äther oder Petroläther gelöst und bei -80° kristallin oder ölig wieder ausgeschieden. Nach mehrmaligem Umlösen wird das anhaftende Lösungsmittel im Vakuum bei Raumtemperatur entfernt.

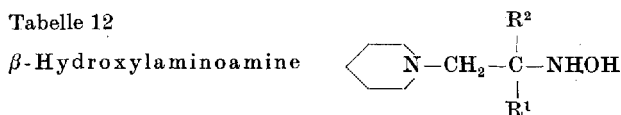
Darstellung der β -Nitroamine¹⁶⁾ (Tab. 11)

Zu 0,5 Mol Nitroalkan und 0,5 Mol Piperidin in 150 ml Dioxan gibt man bei -5° 47 ml Formalin (0,5 Mol) und 20 ml 2proz. Natronlauge. Man rührt 1 Stunde bei Raumtemperatur und 1 Stunde auf siedendem Wasserbad, fügt 300 ml Wasser zu und trennt die organische Schicht ab. Nach Trocknen über Na_2SO_4 wird im Vakuum destilliert.

Darstellung der β -Hydroxylaminoamine (Tab. 12)

Man arbeitet wie bei der Darstellung von β -Hydroxylaminoäthern (S. 18), allerdings werden die Nitroamine zunächst in der äquivalenten Menge 1 n H_2SO_4 gelöst. Die Hydroxylaminoamine werden nicht destilliert, sondern aus Äther umkristallisiert.

Tabelle 12



R ¹	R ²	Ausbeute %	Schmp. °C	Bruttoformel (Molgewicht)	Analyse (%)		
					C	H	N
CH ₃	CH ₃	42	89—90	C ₉ H ₂₀ N ₂ O (172,3)	ber. 62,75	11,70	16,26
					gef. 62,58	11,78	16,40
C ₂ H ₅	CH ₃	10	33—35 ^{a)}	C ₁₀ H ₂₂ N ₂ O (186,3)	ber. 64,47	11,90	15,04
					gef. 64,78	12,13	14,80
—(CH ₂) ₅ —		22	113—114	C ₁₂ H ₂₄ N ₂ O (212,3)	ber. 67,88	11,39	13,20
					gef. 68,16	11,39	13,20

^{a)} kristallisiert erst nach Destillation (Kp. = $96-101^\circ/1$ Torr).

Darstellung der Chlornitroverbindungen

Die Chlornitroverbindungen aus Tetramethyläthylen und aus Cyclohexylidencyclohexan wurden nach PRITZKOW und PRIETZ¹⁷⁾ gewonnen.

Darstellung der Nitrosokohlenwasserstoffe (Tab. 13)

Bis-(nitrosoneopentan)⁵⁾ und Bis-(2-phenyl-2,2-dimethylnitrosoäthan) wurden nach der Methode von EMMONS durch Persäureoxydation der SCHIFFSchen Basen (aus Amin und Diäthylketon) gewonnen. Das monomere 2,3,3-Trimethyl-2-nitrosobutan wurde nach der Vorschrift von EMMONS aus dem durch RITTER-Reaktion hergestellten Amin¹⁸⁾ über die Benzalverbindung gewonnen.

¹⁶⁾ G. B. BUTLER u. F. N. McMILLAN, J. Amer. chem. Soc. **72**, 2978 (1950).

¹⁷⁾ W. PRITZKOW u. U. PRIETZ, J. prakt. Chem. (4) **33**, 235 (1966).

¹⁸⁾ Z. J. VEJDELEK u. V. TRČKA, Experientia (Basel) **15**, 215 (1959).

Tabelle 13
 Nitrosokohlenwasserstoffe 15

$$\begin{array}{c}
 \text{R}^1 \quad \text{R}^5 \\
 | \quad | \\
 \text{R}^2 - \text{C} - \text{C} - \text{NO} \\
 | \quad | \\
 \text{R}^3 \quad \text{R}^4
 \end{array}$$

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Ausbeute %	Schmp. °C	λ_{max} m μ	ϵ_{max}	Bruttoformel (Molgewicht)	Analyse (%)		
										C	H	N
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	48	94—95 ^{b)}	300 ^{a)}	8380	C ₁₀ H ₂₂ N ₂ O ₂ (202,3)	ber. 59,36 gef. —	10,96	13,85
C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	H	39	42—43	304 ^{a)}	7680	C ₂₀ H ₂₈ N ₂ O ₂ (326,4)	ber. 73,58 gef. 73,50	8,03 7,99	8,58 8,71
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	17	100—102	708 ^{b)}	20,3	C ₆ H ₁₅ NO (129,2)	ber. 65,07 gef. 65,17	11,70 11,59	10,84 10,43

^{a)} in Methanol. ^{b)} in Dioxan.

Darstellung von 2-Phenyl-2,2-dimethyl-äthylamin

Dieses Amin, das als Ausgangsprodukt für den entsprechenden Nitrosokohlenwasserstoff benötigt wurde, stellten wir aus 2-Phenylpropionaldehyd¹⁹⁾ dar.

Aus dem Aldehyd und Cyclohexylamin wurde mit 78% Ausbeute die SCHIFFSche Base vom Kp. = 126–129°/2 Torr ($n_D = 1,5342/20^\circ$) gewonnen. Zu der aus 6 g Magnesium, 27,3 g Äthylbromid und 125 ml Tetrahydrofuran erhaltenen GRIGNARD-Lösung tropft man 53,7 g N-Cyclohexyl- β -phenylpropionaldimin. Die Temperatur steigt auf 45°, und es entwickelt sich Äthan. Man kocht 2 Stunden unter Rückfluß, kühlt auf 50° und tropft 40 g Methyljodid ein. Man rührt 8 Stunden bei 80°, versetzt das Gemisch mit 300 ml 10proz. Salzsäure und kocht 2 Stunden unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen wird die ölige Schicht abgetrennt und die wäßrige Phase zweimal ausgeäthert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Bicarbonatlösung neutral gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und destillativ aufgearbeitet. Man erhält 2-Phenyl-2,2-dimethylacetaldehyd vom Kp. = 98–100°/17 Torr ($n_D = 1,5143/20^\circ$)²⁰⁾ in 77proz. Ausbeute. Der Aldehyd wird mit Hydroxylaminchlorhydrat und Natronlauge bei 50° in das Oxim vom Schmp. = 74–75° (aus Heptan) überführt. Hydrierung in methanolischer Lösung in Gegenwart von RANEY-Nickel bei Raumtemperatur und Normaldruck liefert 2-Phenyl-2,2-dimethyläthylamin²¹⁾ vom Kp. = 99–100°/13 Torr ($n_D = 1,5247/20^\circ$) in 60proz. Ausbeute.

Säurezersetzung der Nitrosoverbindungen

2 mMol der monomeren Nitrosoverbindung (bzw. 1 mMol Bisnitrosoverbindung) werden mit 50 ml der Säurelösung (s. Tab. 2) unter magnetischer Rührung und Rückflußkühlung 45 Minuten lang auf Reaktionstemperatur erwärmt (Tab. 2). Man kühlt ab, gibt 1 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin zu und erwärmt nochmals 5 Minuten unter Rühren. Nach Zugabe von 135 ml Wasser fallen die Dinitrophenylhydrazone aus. Man rührt noch 1 Stunde bei 70° und extrahiert dann 4mal mit je 20 ml Benzol. Die vereinigten, mit Na_2SO_4 getrockneten Extrakte werden mit Benzol auf 100 ml aufgefüllt. Jeweils 10 μl dieser Lösung werden papierchromatographisch getrennt⁴⁾. Zur quantitativen Bestimmung der einzelnen Carbonylverbindungen werden die Flecken ausgeschnitten und mit Methanol eluiert. Die Eluate werden auf 1 ml aufgefüllt, die Konzentration wird photometrisch bestimmt. Dabei wird ein Pulfrich-Photometer mit Zusatzgerät Elpho 2 und Filter S 42 (VEB Carl Zeiss, Jena) verwendet. Die R_F -Werte und die Extinktionskoeffizienten der einzelnen Dinitrophenylhydrazone sind in Tab. 14 zusammengestellt.

Die Dinitrophenylhydrazone von Methyläthylketon (Zersetzung von **1b**) und Cycloheptanon (Zersetzung von **1k**) wurden mikropräparativ gewonnen (5 parallele papierchromatographische Trennungen von je 100 μl Lösung und anschließende Elution). Die Identifizierung erfolgte durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt sowie durch Vergleich der IR-Spektren mit denen von authentischen Vergleichssubstanzen.

Kinetische Untersuchungen (Tab. 7)

Die Fragmentierung wurde mit Hilfe eines Spektralphotometers „Spekol“ mit Zusatzverstärker und temperierbarem Küvettenhalter (VEB Carl Zeiss, Jena) an Hand der Absorp-

¹⁹⁾ C. F. H. ALLEN u. J. VAN ALLEN, *Org. Synth.* **24**, 82 (1944).

²⁰⁾ J. LEVY, *Bull. Soc. chim. France* [4] **29**, 820 (1921); *Chem. Zbl.* **1921**, III, 1465.

²¹⁾ O. WALLACH, *Nachr. kgl. Ges. Wiss. Göttingen* **1899**, (2), 4; *Chem. Zbl.* **1899**, II, 1047.

Tabelle 14

Papierchromatographie von 2,4-Dinitrophenylhydrazonen
 FN-2-Papier, getränkt mit Monomethylformamid⁴⁾
 Entwicklung mit n-Heptan/Monomethylformamid

Carbonylverbindung	Schmp. °C	R _F	$\epsilon \cdot 10^{-3}$ ^{a)}
Formaldehyd	165—166	0,06	4,00
Acetaldehyd	166—167	0,10	6,25
Propionaldehyd	152—154	0,18	6,20
Isobutyraldehyd	180—182	0,34	6,18
Trimethylacetaldehyd	210—211	0,38	6,20
2-Phenyl-2,2-dimethylacetaldehyd	132—133	0,20	6,22
α -Methoxyisobutyraldehyd	175—176	0,21	5,95
2-Methylpenten-(2)-al	161—162	0,35	12,3
Aceton	126—127	0,26	7,08
Methyläthylketon	114—115	0,43	7,18
Methyl-n-propylketon	142—144	0,48	7,10
Methyl-i-propylketon	122—123	0,52	7,15
Äthyl-n-propylketon	131—132	0,66	7,12
Äthyl-i-propylketon	111—112	0,59	7,13
Methyl-n-butylketon	107—109	0,55	7,10
Cyclohexanon	161—163	0,41	7,20
Cycloheptanon	147—148	0,50	7,18

a) Pulfrich-Photometer mit Filter S 42.

tionsbande bei 700 m μ verfolgt. Bei konstanter Säurekonzentration nahm die Extinktion einer 0,015 m Lösung nach dem Gesetz

$$\log E = \log E_0 - 0,4343 k' t$$

ab. Über den Zusammenhang zwischen k' und der Säurekonzentration s. S. 187.

Frau CH. SCHILLINGER danken wir für die Hilfe bei den Versuchen, den Herren Dr. G. MEIER, Dr. F. ANDREAS und Dr. K. WEHNER sowie der Werkleitung des VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“ für die Förderung unserer Arbeit.

Merseburg und Leuna, Institut für Petrolchemie und organische Zwischenprodukte der Technischen Hochschule für Chemie „Carl Schorlemmer“ und Organische Abteilung des VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. April 1967.