

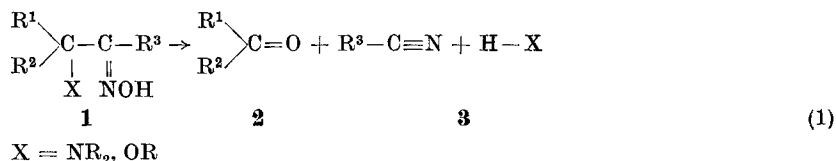
Darstellung von Aldehyd- und Ketonitrilen aus cyclischen α -Dimethylaminooximen

Von K. LUNKWITZ¹⁾, W. PRITZKOW und G. SCHMID²⁾

Inhaltsübersicht

Die aus cyclischen Olefinen über Bis-chlornitrosoverbindungen oder α -Chloroxime leicht zugänglichen α -Dimethylaminocycloalkanooxime liefern bei der BECKMANN-Fragmentierung in mäßigen bis guten Ausbeuten Aldehyd- bzw. Ketonitrile.

Die präparative Anwendung der von FISCHER, GROB und RENK³⁾⁴⁾ eingehend untersuchten BECKMANN-Fragmentierung von α -substituierten Oximen



setzt voraus, daß die substituierten Oxime **1** leicht zugänglich sind. Einen Weg dazu weisen neuere Arbeiten, nach denen man ausgehend von Olefinen über Bis-chlornitrosoverbindungen oder α -Chloroxime mit guten Ausbeuten zu α -Amino-, α -Alkoxy- und α -Arylthiooximen gelangt⁵⁾⁶⁾:

¹⁾ K. LUNKWITZ, Diplomarbeit, TH Merseburg 1964.

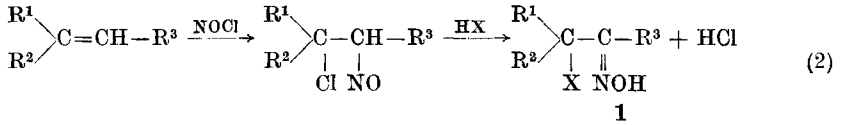
²⁾ G. SCHMID, Dissertation, TH Merseburg 1967.

³⁾ H. P. FISCHER, C. A. GROB u. E. RENK, *Helv. chim. Acta* **42**, 872 (1959); **45**, 2539 (1962).

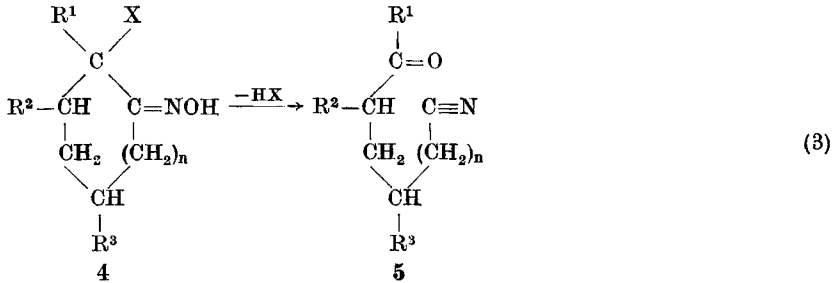
⁴⁾ C. A. GROB, H. P. FISCHER, H. LINK u. E. RENK, *Helv. chim. Acta* **46**, 1190 (1963).

⁵⁾ S. N. DANILOW u. K. A. OGLOBLIN, *J. allg. Chem. (russ.)* **22**, 2113 (1952); K. A. OGLOBLIN, *J. allg. Chem. (russ.)* **22**, 2121 (1952); K. A. OGLOBLIN u. M. A. SAMARZEW, *J. allg. Chem. (russ.)* **30**, 805 (1960); W. PRITZKOW, H. SCHAEFER, P. PABST, A. EBENROTH u. J. BEGER, *J. prakt. Chem. [4]*, **29**, 123 (1965); M. OHNO, N. NARUSE, S. TORIMITSU u. M. OKAMOTO, *Bull. chem. Soc. Japan* **39**, 1119 (1966); M. OHNO, S. TORIMITSU, N. NARUSE, M. OKAMOTO u. I. SAKAI, *Bull. chem. Soc. Japan* **39**, 1129 (1966).

⁶⁾ M. ANGERMANN, J. BEGER, G. COLLIN, A. EBENROTH, R. HELLMIG, H. LUNKWITZ, P. PABST, U. PRIETZ, W. PRITZKOW, H. SCHAEFER, R. SIEDLER u. R. WELLER, *Wiss. Zeitschr. Techn. Hochsch. f. Chemie „Carl Schorlemmer“ Leuna-Merseburg* **8**, 187 (1966).



Wir haben zunächst eine Reihe von offenkettigen α -Dimethylaminooximen **1** ($\text{X} = \text{NMe}_2$) nach Weg (2) dargestellt und in Anlehnung an FISCHER, GROB und RÆNK mit *p*-Toluolsulfochlorid in wäßriger Natronlauge fragmentiert. Die Ausbeuten bei dieser präparativ wenig interessanten Reaktion waren gut (Tab. 1). Die daraufhin unternommenen Versuche mit cyclischen α -Dimethylaminooximen



führten in guten Ausbeuten zu Ketonitrilen ($\text{R}^1 = \text{Alkyl}$ oder Aryl), während Aldehydnitrile ($\text{R}^1 = \text{H}$) nur in mäßigen Ausbeuten gewonnen werden konnten (Tab. 2).

Tabelle 1

Fragmentierung offenkettiger α -Dimethylaminooxime [Methode A^a]

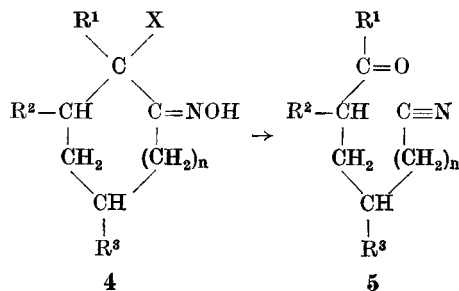
Ausgangs- verbindung 1 ($\text{X} = \text{NMe}_2$)			Reaktionsprodukt $\text{R}^1-\text{CO}-\text{R}^2$			Bruttoformel (Molgewicht)	Analyse (%)		
R^1	R^2	R^3	Ausbeute % d. Th.	Derivat ^{b)}	Schmp. ⁷⁾ °C		C	H	N
Me	Me	Me	62	DNPH	127	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_4$ (238,2)	ber. 45,38 gef. 44,82	4,23 4,13	23,52 22,68
n-Pr	Me	H	67	DNPH	144	$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$ (266,3)	ber. 49,62 gef. 50,54	5,30 5,41	21,04 21,68
Me	Me	i-Pr	57 ^{c)}	DNPH	127	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_4$ (238,2)	ber. 45,38 gef. 45,69	4,23 4,00	23,52 23,39
Ph	H	Me	56	SC	214	$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$ (163,2)	ber. 58,88 gef. 58,52	5,56 5,13	25,75 25,66

^{a)} Mit *p*-Toluolsulfochlorid in wäßriger NaOH.

^{b)} DNPH = 2,4-Dinitrophenylhydrazon; SC = Semicarbazon.

^{c)} Außerdem 36% Isobutyronitril $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}$ (69,1) ber.: C 69,52; H 10,21; N 20,27;
gef.: C 69,49; H 10,43; N 20,09.

⁷⁾ S. M. McELWAIN, The Characterization of Organic Compounds, New York 1953;
A. J. VOGEL, Elementary Practical Organic Chemistry, London 1958.

Tabelle 2
Fragmentierung cyclischer Oxime

Ausgangsverbindung 4					Me- thode ^{a)}	Reaktions- produkt 5 ^{b)}		n_D (20°)	Brutto- formel (Molgew.)	Analysenwerte (%)		
n	X	R ¹	R ²	R ³		Aus- beute %	Kp. °C/Torr			C	H	N
0	NMe ₂	H	H	H	B	16	82/2	1,4279	C ₅ H ₉ NO (97,1)	ber. 61,84 gef. 61,64	7,27 7,13	14,42 14,58
0	NMe ₂	Me	H	H	A	60	65/1 ⁹⁾	1,4339	C ₆ H ₉ NO (111,1)	ber. 64,84 gef. —	8,16 —	12,60 — ^{d)}
0	OMe	Me	H	H	C	70	84/3 ⁹⁾	1,4341	C ₆ H ₉ NO (111,1)	ber. 64,84 gef. 64,59	8,16 7,90	12,60 12,41
0	SAr ^{e)}	Me	H	H	C	62	82/2 ⁹⁾	1,4332	C ₆ H ₉ NO (111,1)	ber. 64,84 gef. —	8,16 —	12,60 — ^{d)}
0	NMe ₂	Ph	H	H	A	48	154/1 ¹⁰⁾	c)	C ₁₁ H ₁₁ NO (173,2)	ber. 76,27 gef. —	6,40 —	8,09 — ^{e)}
1	NMe ₂	H	H	H	B	48	100/2 ⁸⁾	1,4386	C ₆ H ₉ NO (111,1)	ber. 64,84 gef. 64,68	8,16 8,34	12,60 12,48
1	NMe ₂	H	H	H	D	68	100/2 ⁸⁾	1,4382	C ₆ H ₉ NO (111,1)	ber. 64,84 gef. 65,59	8,16 8,02	12,60 13,45
1	NMe ₂	H	H	H	E	50	100/2 ⁸⁾	1,4384	C ₆ H ₉ NO (111,1)	ber. 64,84 gef. 64,65	8,16 8,02	12,60 12,48
1	NMe ₂	Me	H	H	A	68	94/3 ¹¹⁾	1,4368	C ₇ H ₁₁ NO (125,2)	ber. 67,17 gef. 66,78	8,86 8,88	11,19 11,00
1	NMe ₂	Me	Me	H	A	65	98/1	1,4440	C ₈ H ₁₃ NO (139,2)	ber. 69,03 gef. 69,18	9,41 8,90	10,06 10,51
1	NMe ₂	Me	H	Me	A	60	98/1	1,4430	C ₈ H ₁₃ NO (139,2)	ber. 69,03 gef. 69,11	9,41 9,36	10,06 10,49
2	NMe ₂	H	H	H	B	30	115/2	1,4420	C ₇ H ₁₁ NO (125,2)	ber. 67,17 gef. 67,42	8,86 8,92	11,19 11,30
2	NMe ₂	Me	H	H	A	43	103/1	1,4430	C ₈ H ₁₃ NO (139,2)	ber. 69,03 gef. 69,78	9,41 10,02	10,06 10,19
3	NMe ₂	H	H	H	B	25	135/2 ⁸⁾	1,4483	C ₈ H ₁₃ NO (139,2)	ber. 69,03 gef. 68,83	9,41 9,18	10,06 10,20

Tab. 2 (Fortsetzung)

n	Ausgangsverbindung 4				Me- thode ^{a)}	Reaktions- produkt 5 ^{b)}		n _D (20°)	Brutto- formel (Molgew.)	Analysenwerte (%)		
	X	R ¹	R ²	R ³		Aus- beute %	Kp. °C/Torr			C	H	N
3	NMe ₂	Me	H	H	A	47	128/2	1,4549	C ₉ H ₁₅ NO (153,2)	ber. 70,55 gef. 69,23	9,87 9,32	9,14 9,38
3	NMe ₂	—	f)	—	B	40	105/1	1,4605	C ₈ H ₁₁ NO (137,2)	ber. 70,04 gef. 69,92	8,08 7,86	10,21 10,20
5	NMe ₂	H	H	H	E	30	155/0,1	1,4554	C ₁₀ H ₁₇ NO (167,2)	ber. 71,83 gef. 71,67	10,25 10,02	8,38 8,25
7	NMe ₂	H	H	H	E	35	175/0,1 ⁸⁾	1,4623	C ₁₂ H ₂₁ NO (195,3)	ber. 73,81 gef. 73,65	10,84 10,69	7,17 7,32

- a) A: mit p-Toluolsulfochlorid in wäßriger NaOH,
 B: mit p-Toluolsulfochlorid in Dioxan bei pH 7–8 (Zusatz von wäßriger NaOH)
 C: mit p-Toluolsulfochlorid in wäßriger NaOH,
 D: mit p-Toluolsulfochlorid in Benzol/H₂O bei pH 7 (Zusatz von wäßriger NaOH),
 E: mit SO₃ in SO₂,
 Nähere Angaben im experimentellen Teil.

b) Derivate s. Tab. 3.

c) Nicht bestimmt.

d) Keine Übereinstimmung der Analysenwerte, Derivate s. Tab.

e) p-Thiokresylderivat.

f) α -Dimethylaminocyclooctenonoxim aus dem Chloroxim aus Cyclooctadien-(1,5).

Ursache für die geringen Ausbeuten an Aldehydnitrilen ist offenbar deren große Empfindlichkeit gegenüber Alkalien; so kondensiert δ -Cyanovaleraldehyd (das Fragmentierungsprodukt von α -Dimethylaminocyclohexanonoxim) unter normalen Fragmentierungsbedingungen zum entsprechenden Crotonisierungsprodukt⁴⁾. Die Gewinnung von ω -Cyanaldehyden setzt deshalb eine genaue pH-Kontrolle (pH \sim 7–8) während der Fragmentierung und der Aufarbeitung voraus.

An Stelle der Dimethylaminooxime kann man in die Fragmentierung auch α -Alkoxy- und α -Arylthiooxime einsetzen (Tab. 2), doch sind α -Aminooxime im allgemeinen nach Gl. (2) mit besseren Ausbeuten zugänglich als andere α -substituierte Oxime.

Unabhängig von uns untersuchte OHNO⁸⁾ die Darstellung von ω -Cyanaldehyden aus α -substituierten Cycloalkanonoximen. Er setzte in den mei-

⁸⁾ M. OHNO, N. NARUSE, S. TORIMITSU u. J. TERESAWA, J. Amer. chem. Soc. 88, 3168 (1966).

⁹⁾ Amer. P. 2381371 (1945) der E.I. du Pont de Nemours Co., C. A. 40, 350 (1946).

¹⁰⁾ M. J. LURE, I. S. TRUBNIKOW, N. P. SCHUSCHERINA u. R. J. LEWINA, J. allg. Chem. (russ.) 28, 1351 (1958).

¹¹⁾ Amer. P. 2710302 (1955) der E.I. du Pont de Nemours Co., C. A. 50, 6506 (1956).

sten Fällen nach Gl. (2) gewonnene α -Methoxyoxime ein und fragmentierte sie mit PCl_5 in Äther, seine Ergebnisse stimmen mit unseren überein.

Die aus Norbornen bzw. Bicyclo-[2, 2, 2]-octen zugänglichen α -Amino-oxime liefern bei der Fragmentierung cyclische Cyanaldehyde, die wohl in der cis-Form vorliegen müssen (Tab. 4).

Tabelle 3

Derivate der Aldehyd- und Ketonitrile 5^{a)}

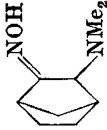
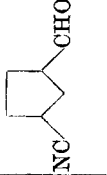
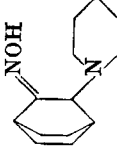

n	Verbindung 5			Derivat ^{b)}	Schmp. °C	Bruttoformel (Molgewicht)	Analysenwerte (%)		
	R ¹	R ²	R ³				C	H	N
0	H	H	H	DNPH	119—120	C ₁₁ H ₁₁ N ₅ O ₄ (277,2)	ber. 47,65 gef. 47,87	4,00 3,87	25,26 25,34
0	Me	H	H	SC	134	C ₇ H ₁₂ N ₄ O (168,2)	ber. 49,98 gef. 50,00	7,19 7,02	33,31 33,33
0	Ph	H	H	DNPH	180	C ₁₇ H ₁₅ N ₅ O ₄ (353,3)	ber. 57,78 gef. 58,58	4,28 4,40	19,82 19,42
1	H	H	H	DNPH	95—97 ^{s)}	C ₁₂ H ₁₃ N ₅ O ₄ (291,3)	ber. 49,48 gef. 49,86	4,50 4,15	24,05 24,04
1	Me	H	H	SC	138—139	C ₈ H ₁₄ N ₄ O (182,2)	ber. 52,73 gef. 52,52	7,74 7,16	30,75 30,51
1	Me	Me	H	DNPH	85—86	C ₁₁ H ₁₇ N ₅ O ₄ (319,3)	ber. 52,66 gef. 52,68	5,37 5,51	21,93 21,79
1	Me	H	Me	SC	128—129	C ₉ H ₁₆ N ₄ O (196,3)	ber. 55,08 gef. —	8,22 —	28,55 28,28
2	H	H	H	DNPH	75—77	C ₁₃ H ₁₅ N ₅ O ₄ (305,3)	ber. 51,14 gef. 51,27	4,95 5,09	22,94 22,85
2	Me	H	H	SC	111—112	C ₉ H ₁₆ N ₄ O (196,3)	ber. 55,08 gef. 54,68	8,22 7,84	28,55 28,59
3	H	H	H	DNPH	76—78 ^{s)}	C ₁₄ H ₁₇ N ₅ O ₄ (319,3)	ber. 52,66 gef. 52,83	5,37 4,96	21,93 21,93
3	Me	H	H	SC	110—112	C ₁₀ H ₁₈ N ₄ O (210,3)	ber. 57,11 gef. 57,28	8,63 8,34	26,65 27,00
3	—	c)	—	DNPH	72—74	C ₁₄ H ₁₆ N ₅ O ₄ (317,3)	ber. 52,99 gef. 52,74	4,77 4,65	22,07 22,18
5	H	H	H	SC	86—88	C ₁₁ H ₂₀ N ₄ O (224,3)	ber. 58,90 gef. 58,71	8,99 8,57	24,98 24,82
7	H	H	H	DNPH	87—89 ^{s)}	C ₁₈ H ₂₆ N ₅ O ₄ (375,4)	ber. 57,58 gef. 57,37	6,71 6,58	18,66 18,76

a) Siehe Tab. 2.

b) DNPH = 2,4-Dinitrophenylhydrazon; SC = Semicarbazon.

c) 7-Cyano-hepten-(4)-al (aus α -Dimethylaminocyclooctenonoxim).

Tabelle 4
Fragmentierung bicyclischer α -Dimethylaminoxime

Ausgangsprodukt	Endprodukt ^{a)}	Ausbeute % d. Th.	phys. Daten	Bruttoformel (Molgewicht)	Analysenwerte (%)	
					C H N	
		40	Kp. 97°/2 Torr	C ₇ H ₉ NO (123,2)	ber. 68,27 gef. 68,45	7,37 11,37 7,50 11,20
		DNP(H ^b)	Schmp. 62—66°	C ₁₃ H ₁₃ N ₃ O ₄ (303,3)	ber. 51,48 gef. 51,70	4,32 23,10 4,21 23,22
		35	Kp. 105°/1 Torr	C ₉ H ₁₁ NO (137,2)	ber. 70,03 gef. 70,12	8,08 10,21 8,14 10,10
		SC ^{c)}	Schmp. 118—124°	C ₉ H ₁₁ N ₃ O (194,2)	ber. 55,65 gef. 55,45	7,27 28,85 7,21 28,95

a) Es ist anzunehmen, daß die Cyanaldehyde in der cis-Form vorliegen.

b) 2,4-Dinitrophenylhydrazon.

c) Semicarbazon.

Beschreibung der Versuche**Darstellung der Bis-chlornitrosoverbindungen und α -Chloroxime**

Die Bis-chlornitrosoverbindungen¹²⁾ und α -Chloroxime¹³⁾ wurden nach schon publizierten Vorschriften dargestellt. Die in den Arbeiten¹²⁾¹³⁾¹⁴⁾ noch nicht vorherbeschriebenen Verbindungen sind in Tab. 5 zusammengestellt.

Tabelle 5

Bis-chlornitrosoverbindungen

Ausgangsolefin	Reaktionsprodukt		Bruttoformel a) (Molgewicht)	Analysenwerte (%)			
	Ausbeute %	Schmp. °C		C	H	Cl	N
1-Methylcyclopenten	61	83—88 ¹⁶⁾	C ₆ H ₁₀ ClNO (147,6)	ber. 48,82 gef. 48,64	6,83 7,12	24,02 23,94	9,49 9,44
2,4-Dimethylpenten-(2)	50	103—104	C ₇ H ₁₄ ClNO (163,7)	ber. 51,37 gef. 52,04	8,62 8,91	21,67 21,95	8,56 8,37
2,3-Dimethylcyclohexen	24	92—94	C ₈ H ₁₄ ClNO (175,7)	ber. 54,70 gef. 54,35	8,03 7,65	20,18 20,31	7,97 7,89
1,4-Dimethylcyclohexen	11	89 ¹⁷⁾	C ₈ H ₁₄ ClNO (175,7)	ber. 54,70 gef. —	8,03 b)	20,18 —	7,97 —
1-Methylcyclohepten	56	104—106 ¹⁸⁾	C ₈ H ₁₄ ClNO (175,7)	ber. 54,70 gef. 55,15	8,03 7,92	20,18 19,99	7,89 8,05
1-Methylcycloocten	41	85—91 ¹⁹⁾	C ₉ H ₁₆ ClNO (189,7)	ber. 56,99 gef. 56,89	8,50 8,17	18,69 18,89	7,38 7,59
Cyclodecen ^{c)}	70	65—67	C ₁₀ H ₁₈ ClNO (203,7)	ber. 58,96 gef. 58,45	8,91 8,73	17,41 17,46	6,88 6,94
1-Phenylcyclopenten	55	93—94 ²⁰⁾	C ₁₁ H ₁₂ ClNO (209,7)	ber. 63,01 gef. 62,26	5,77 5,80	16,91 17,62	6,68 6,89
1-Phenylcyclohexen	10	134 ²¹⁾	C ₁₂ H ₁₄ ClNO (223,7)	ber. 64,43 gef. 64,50	6,31 6,26	15,85 16,04	6,26 6,02

a) Formel und Molgewicht beziehen sich auf die monomere Nitrosoverbindung.

b) Nicht bestimmt.

c) α -Chloroxim.

¹²⁾ W. PRITZKOW, H. SCHAEFFER, P. PABST, A. EBENROTH u. J. BEGER, J. prakt. Chem. [4], **29**, 123 (1965).

¹³⁾ R. BIELA, I. HAHNEMANN, H. PANOVSKY u. W. PRITZKOW, J. prakt. Chem. [4], **33**, 282 (1966).

¹⁴⁾ G. COLLIN, R. HÖHN, H. G. HAUTHAL, H. HÜBNER, W. PRITZKOW, W. ROLLE, H. SCHAEFFER u. M. WAHREN, Liebigs Ann. Chem. **702**, 55 (1967).

¹⁶⁾ A. M. GADDIS u. L. W. BUTZ, J. Amer. chem. Soc. **69**, 1203 (1947).

¹⁷⁾ O. WALLACH, Liebigs Ann. Chem. **396**, 264 (1913).

¹⁸⁾ O. WALLACH, Liebigs Ann. Chem. **345**, 1139 (1906).

¹⁹⁾ M. GODCHOT u. G. CAUQUIL, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **185**, 1202 (1927).

²⁰⁾ Y. AMIEL, A. LÖFFLER u. D. GINSBURY, J. Amer. chem. Soc. **76**, 3625 (1954).

²¹⁾ C. F. KOELSCH, J. Amer. chem. Soc. **73**, 2951 (1951).

Tabelle 6

 α -Dimethylaminooxime

Ausgangsolefin	Ausbeute a) % d. Th.	Schmp. °C	Bruttoformel (Molgewicht)	Analysenwerte (%)		
				C	H	N
Cyclopenten	56	106—108	C ₇ H ₁₄ N ₂ O (142,2)	ber. 59,12 gef. 58,94	9,93 9,76	19,70 19,78
2-Methylbuten-(2)	61	52—55	C ₇ H ₁₆ N ₂ O (144,2)	ber. 58,30 gef. 58,44	11,18 11,46	19,43 19,37
Cyclohexen	80	119—120 ^{d)}	C ₈ H ₁₆ N ₂ O (156,2)	ber. 61,50 gef. 61,34	10,32 10,37	17,93 18,22
1-Methylcyclopenten	61	104	C ₈ H ₁₆ N ₂ O (156,2)	ber. 61,50 gef. 62,15	10,32 10,16	17,93 17,26
2-Methylpenten-(1)	63	64—65	C ₈ H ₁₈ N ₂ O (158,2)	ber. 60,72 gef. 60,60	11,47 11,47	17,70 17,05
Cyclohepten	95	94—95	C ₉ H ₁₈ N ₂ O (170,2)	ber. 63,49 gef. 63,14	10,66 10,42	16,46 16,61
1-Methylcyclohexen	83	99—101	C ₉ H ₁₈ N ₂ O (170,2)	ber. 63,49 gef. 64,66	10,66 10,59	16,46 16,72
2, 4-Dimethylpenten-(2)	76	139	C ₉ H ₂₀ N ₂ O (172,3)	ber. 62,74 gef. 62,38	11,70 11,12	16,26 16,16
Bicyclo-[2, 2,1]-hepten	55	141—143	C ₉ H ₁₆ N ₂ O (168,2)	ber. 64,25 gef. 64,18	9,59 9,28	16,65 16,58
Cycloocten	82	83—85	C ₁₀ H ₂₀ N ₂ O (184,3)	ber. 65,17 gef. 65,43	10,94 10,85	15,20 15,13
1-Methylcyclohepten	74	124	C ₁₀ H ₂₀ N ₂ O (184,3)	ber. 65,17 gef. 64,36	10,94 10,38	15,20 14,90
2, 3-Dimethylcyclohexen	43	109	C ₁₀ H ₂₀ N ₂ O (184,3)	ber. 65,17 gef. 65,21	10,94 10,42	15,20 14,85
1, 4-Dimethylcyclohexen	43	142	C ₁₀ H ₂₀ N ₂ O (184,3)	ber. 65,17 gef. 64,35	10,94 10,56	15,20 14,99
Cyclooctadien-(1, 5)	95	102—103	C ₁₀ H ₁₈ N ₂ O (182,3)	ber. 65,88 gef. 65,59	9,95 9,72	15,37 15,45
Bicyclo-[2, 2, 2]-octen ^{b)}	94	155—157	C ₁₃ H ₂₂ N ₂ O (222,3)	ber. 70,23 gef. 70,62	9,97 10,07	12,60 12,52
1-Methylcycloocten	71	104—105	C ₁₁ H ₂₂ N ₂ O (198,3)	ber. 66,62 gef. 66,85	11,18 11,08	14,13 14,24
β -Methylstyrol	54	^{c)}	C ₁₁ H ₁₀ N ₂ O (192,3)	ber. 68,72 gef. —	8,39 ^{c)}	14,57 —
Cyclodecen	65	106—107	C ₁₂ H ₂₄ N ₂ O (212,3)	ber. 67,88 gef. 67,54	11,40 11,23	13,20 13,41

Tab. 6 (Fortsetzung)

Ausgangsolefin	Ausbeute a) % d.Th.	Schmp. °C	Bruttoformel (Molgewicht)	Analysenwerte (%)		
				C	H	N
1-Phenylcyclopenten	76	142—145	C ₁₃ H ₁₈ N ₂ O (218,3)	ber. 71,52 gef. 70,20	8,31 8,00	12,83 12,42
Cyclododecatrien-(1,5,9)	48	133—134	C ₁₄ H ₂₄ N ₂ O (236,4)	ber. 71,14 gef. 71,54	10,24 10,38	11,85 11,92
Cyclododecen	70 ^{d)}	119—121	C ₁₄ H ₂₈ N ₂ O (240,4)	ber. 69,95 gef. 67,38	11,74 11,41	11,65 11,13

a) Bez. auf Bis-chlornitrosoverbindung bzw. α -Chloroxim.

b) α -Piperidinoxim⁶⁾.

c) Nicht in reiner Form gewonnen.

d) Aus α -Dimethylamino-cyclododecadienonoxim durch katalytische Hydrierung.

Darstellung der α -Dimethylaminooxime

In einen mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Einfüllstutzen ausgerüsteten 250-ml-Kolben gibt man 75 ml Methanol und 15 ml 35proz. wäßrige Dimethylaminlösung (0,11 Mol). Man erwärmt auf 45° und trägt unter Rühren langsam 0,1 Mol α -Chloroxim oder 0,05 Mol Bis-chlornitrosoverbindung ein. Man kocht 1 Stunde unter Rückfluß, kühlt auf 20° und tropft unter Rühren 50 ml 2 n Natronlauge zu. Die ausgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert (s. Tab. 6).

α -Dimethylaminocyclododecanonoxim wurde aus der entsprechenden zweifach ungesättigten Verbindung durch Hydrieren in äthanolischer Lösung mit Pd/A-Kohle unter Normaldruck hergestellt. Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde das Oxim durch Zusatz von Wasser ausgefällt. Zur Reinigung wurde aus Cyclohexan umkristallisiert.

Fragmentierung der α -Dimethylaminooxime

Methode A: In einen mit Rührer, Thermometer und Einfüllstutzen versehenen 250-ml-Kolben gibt man 150 ml 2 n wäßrige Natronlauge und 100 mMol Oxim. Man erwärmt auf 40° und trägt unter gutem Rühren innerhalb von 2 Stunden 38 g p-Toluolsulfochlorid (200 mMol) ein. Man rührt noch 1 Stunde bei 40°, kühlt dann auf 10—20° und saugt das N,N-Dimethyl-p-toluolsulfamid ab. Beim Einsatz offenkettiger α -Dimethylaminooxime wird das Filtrat unter Normaldruck bis zur Trockene destilliert. Aceton (aus **1**; R¹ = R² = Me) wird maÑanalytisch bestimmt¹⁵⁾ und als 2,4-Dinitrophenylhydrazon charakterisiert, Pentanon-(2) (aus **1**; R¹ = n-Pr; R² = Me) und Benzaldehyd (aus **1**, R¹ = Ph; R² = H) werden im Scheidetrichter abgetrennt, ausgewogen und durch Derivate charakterisiert (Tab. 1).

Beim Einsatz alicyclischer α -Dimethylaminooxime wird das nach Absaugen des N,N-Dimethyl-p-toluolsulfamids erhaltene Filtrat erschöpfend mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten Methylenchloridphasen werden über Natriumsulfat getrocknet und destillativ aufgearbeitet (Tab. 2).

¹⁵⁾ J. MITCHELL, Org. Analysis **1**, 243 (1953).

Methode B: In einen mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer und Einfüllstutzen versehenen 500-ml-Dreihalskolben werden 100 mMol Oxim in 150 ml Dioxan gelöst. Man gibt 15 ml Wasser zu und trägt dann unter Rühren bei 45–50° langsam 200 mMol p-Toluolsulfochlorid ein. Während der Zugabe des Sulfochlorids wird durch Tüpfeln auf Indikatorpapier der pH-Wert kontrolliert. Durch Zugabe von 2 n Natronlauge wird der pH-Wert zwischen 7 und 8 gehalten. Sobald keine Lauge mehr verbraucht wird, kühlt man und gibt die Reaktionsmischung auf 500 g fein gestoßenes Eis. Man filtriert vom N,N-Dimethyl-p-toluolsulfamid ab und extrahiert erschöpfend mit Methylenchlorid. Nach Trocknen der vereinigten Methylenchloridphasen über Natriumsulfat wird destillativ aufgearbeitet (Tab. 2).

Methode C: Man verfährt wie bei Methode A, gibt aber nur 19 g p-Toluolsulfochlorid (100 mMol) zu.

Methode D: In einen mit Rührer, Thermometer, Tropftrichter und Einfüllstutzen versehenen 250-ml-Dreihalskolben gibt man 100 mMol Oxim und 50 ml Benzol. Bei 40° trägt man unter Rühren innerhalb von 2 Stunden 200 mMol p-Toluolsulfochlorid ein. Gleichzeitig tropft man langsam 2 n Natronlauge zu, wobei man durch Tüpfeln auf Indikatorpapier den pH-Wert kontrolliert und dafür sorgt, daß dieser zwischen 6 und 7 gehalten wird. Wenn keine Lauge mehr verbraucht wird, destilliert man das Benzol unter Normaldruck ab, saugt das N,N-Dimethyl-p-toluolsulfamid ab, extrahiert das Filtrat erschöpfend mit Methylenchlorid und arbeitet die vereinigten Methylenchloridphasen destillativ auf (Tab. 2).

Methode E: In einen 250-ml-Dreihalskolben mit Rührer, Thermometer, Tropftrichter und Gaseinleitungsrohr werden 100 ml Schwefeldioxid kondensiert. Man kühlt auf –30° und gibt unter Rühren 100 mMol Oxim zu. Wenn das Oxim völlig gelöst ist, tropft man langsam unter gutem Kühlen 150 mMol Schwefeltrioxid zu. Man läßt einen Teil des Schwefeldioxids abdampfen und gießt den Rückstand auf 250 g Eis. Man neutralisiert mit 2 n Natronlauge und extrahiert erschöpfend mit Methylenchlorid. Nach Trocknen der vereinigten Methylenchloridphasen über Natriumsulfat wird destillativ aufgearbeitet (Tab. 2).

Den Herren Dr. S. RENNHAKE und Dr. K. WEHNER sowie der Werkleitung des VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“ danken wir für die Förderung unserer Arbeit.

Merseburg, Institut für Petrochemie und organische Zwischenprodukte der Technischen Hochschule für Chemie „Carl Schorlemmer“, und

Leuna, Forschungsabteilung Analytik des VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. September 1967.