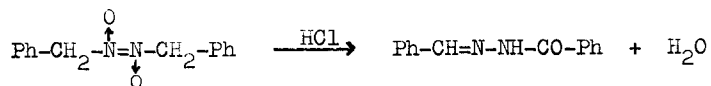


ÜBER DIE DISPROPORTIONIERENDE UMLAGERUNG PRIMÄRER  
BISNITROSOVERBINDUNGEN

Regina Höhn und Hans Schaefer  
VEB Leuna-Werke "Walter Ulbricht", Leuna  
Heinrich Hübner und Manfred Wahren  
Institut für stabile Isotope der DAW, Leipzig  
Wilhelm Pritzkow, Gerlinde Lauterbach, Peter Fulde  
und Peter Herrmann  
Technische Hochschule für Chemie "Carl Schorlemmer",  
Merseburg

(Received 4 June 1965)

Behrend und Behrens beobachteten 1902, daß Bis-( $\omega$ -nitroso-  
toluol) bei der Einwirkung von HCl zu Benzoyl-benzal-hy-  
drazin umgelagert wird<sup>1)</sup>:



Diese Reaktion war, solange man noch keine Vorstellungen  
von der Struktur der Nitroso-dimeren hatte, unverständlich,  
und sie geriet deshalb in Vergessenheit. 1949 wurde von  
Martin eine analoge Umlagerung beschrieben: Bis-(chlor-

nitrosoisobutan), das Addukt von NOCl an Isobutylen, soll bei der Einwirkung von HCl und Methanol Hydrazindihydrochlorid,  $\alpha$ -Chlorisobutyraldehyd-dimethylacetal und  $\alpha$ -Chlorisobuttersäuremethylester liefern<sup>2)</sup>.

Im Widerspruch zu den Angaben von Martin steht eine Arbeit von Ogloblin, derzufolge Bis-(chlornitrosoverbindungen) sich bei der Einwirkung von HCl in  $\alpha$ -Chloroxime umlagern; Bis-(chlornitrosoisobutan) soll dabei  $\alpha$ -Chlorisobutyraldoxim liefern<sup>3)</sup>.

Die Umwandlungen von Bisnitrosoverbindungen lassen sich in verdünnten Lösungen leicht spektralphotometrisch verfolgen, weil alle Bisnitrosoverbindungen im Bereich um 300 m $\mu$  eine charakteristische Absorptionsbande hoher Extinktion ( $\epsilon \sim 8000$ ) besitzen<sup>4)</sup>. Wir haben eine Reihe von sekundären und primären Bisnitrosoverbindungen in HCl-haltigem Dioxan zersetzt und die Reaktion kinetisch verfolgt (Tab.1). Sekundäre Bisnitrosoverbindungen reagieren nach 1. Ordnung:

$$RG = k_1 (\text{Bisnitrosoverbindung}).$$

Die Geschwindigkeit hängt in verdünnter Lösung ( $c=10^{-5}$  bis  $10^{-4}$  Mol/l) nicht von der HCl-Konzentration ab. Offenbar dissoziiert im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt die Bisnitrosoverbindung unter Bildung der monomeren Nitrosoverbindung, diese lagert sich schneller in das Oxim um als sie zum Dimeren rekombiniert. Bei höheren Konzentrationen ist die Anwesenheit von HCl nötig, um die Umlage-

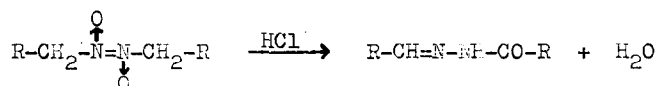
zung der monomeren Nitrosoverbindung ins Oxim zu beschleunigen und so die Rekombination zum Nitroso-dimeren zu unterdrücken. Primäre Bisnitrosoverbindungen reagieren in HCl/Dioxan nach 2. Ordnung:

$$RG = k_2 (HCl) \cdot (\text{Bisnitrosoverbindung}).$$

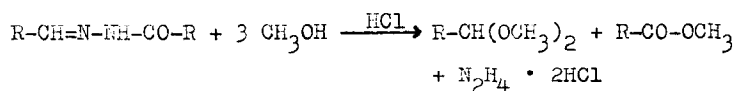
Hier ist am geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt ein Proton beteiligt.

Setzt man präparative Mengen von sekundären Bisnitrosoverbindungen mit HCl in Äther um, so erhält man nach Abtreiben des Lösungsmittels in nahezu 100 %iger Ausbeute die entsprechenden Ketoxime.

Setzt man primäre Bisnitrosoverbindungen mit HCl in Äther um und fügt dem Reaktionsgemisch nach einigen Stunden Methanol zu, dann erhält man eine kristalline Ausscheidung von Hydrazindihydrochlorid. Aufarbeitung der Mutterlauge liefert die entsprechenden Aldehyde und Carbonsäuren (Tab. 2). Offenbar verläuft die Reaktion als disproportionierende Umlagerung,



der sich dann eine Methanolyse anschließt:



Tab. 1 Zersetzung von Bisnitrosoverbindungen in HCl-hal-  
 bigem Dioxan

Dimeres von	$k \cdot 10^5$ (30°)	$\Delta H^\bullet$ kcal/Mol	$\Delta S^\bullet$ cal/Mol·grd.
2-Nitrosobutan	1,15 <sup>a)</sup>	25,6	+ 3,6
2-Nitroso-3-chlor-butan	4,97 <sup>a)</sup>	25,2	+ 5,5
2-Nitroso-3-chlor-3-methyl- butan	100,9 <sup>a)</sup>	18,7	- 10,5
Nitrosocyclopentan	1,90 <sup>a)</sup>	22,6	- 5,0
2-Chlor-nitrosocyclopentan	3,35 <sup>a)</sup>	24,2	+ 0,9
Nitrosocyclohexan	1,40 <sup>a)</sup>	25,3	+ 2,7
2-Chlor-nitrosocyclohexan	1,59 <sup>a)</sup>	24,0	- 0,9
2-Chlor-nitrosocycloheptan	19,4 <sup>a)</sup>	23,0	+ 1,4
Nitrosoäthan	244 <sup>b)</sup>	11,2	- 33,2
1-Nitrosoisobutan	63,0 <sup>b)</sup>	15,0	- 23,2
1-Nitroso-2-chlor-isobutan	183 <sup>b)</sup>	12,3	- 30,0
1-Nitropentan	126 <sup>b)</sup>	12,7	- 29,1
1-Nitroso-1,1-dideuterium- pentan	22,2 <sup>b)</sup>	16,3	- 20,5
1-Nitroso-2-chlor-2-methyl- butan	130 <sup>b)</sup>	15,6	- 19,6
1-Nitrosooctan	163 <sup>b)</sup>	11,1	- 34,6

a) RG-Konstanten 1. Ordnung ( $\text{sec}^{-1}$ )

b) RG-Konstanten 2. Ordnung ( $1 \text{ Mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ )

Tab. 2 Disproportionierende Umlagerung von Bisnitroso-  
verbindungen in Diäthyläther/HCl

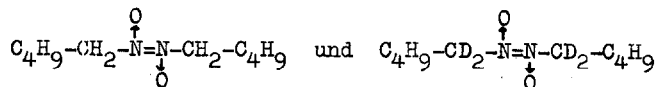
R in $\text{R}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{N}}=\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{N}}-\text{CH}_2-\text{R}$	Ausbeute (%) an		
	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$	R-CHO <sup>a)</sup>	R-COOH <sup>a)</sup>
Et	79	60	50
n-Pr	89	60	85
i-Pr	83	79	50
n-Bu	100	81	85
n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	99	72	50
n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	97	59	60
Ph	66	76	75
Ph-CH <sub>2</sub>	95	87	100
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CCl} \end{array}$	85	38	24 <sup>b)</sup>
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CCl} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	51	c)	c)

a) nach Verseifung des Methanolyseproduktes

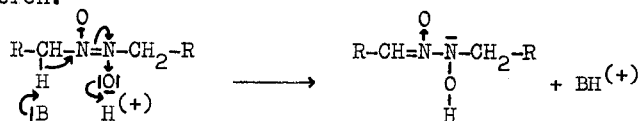
b) außer  $\alpha$ -Chlorisobutyraldehyd-dimethylacetal (38 %) und  $\alpha$ -Chlorisobuttersäuremethylester (24 %) wurden im Methanolyseprodukt  $\alpha$ -Methoxyisobuttersäuremethylester (15 %) und  $\beta$ -Chlorisobuttersäuremethylester (5 %) nachgewiesen.

c) die organischen Verbindungen wurden nicht aufgearbeitet.

Um genaueren Aufschluß über den Reaktionsmechanismus zu erhalten, bestimmten wir die Umlagerungsgeschwindigkeiten der beiden Verbindungen



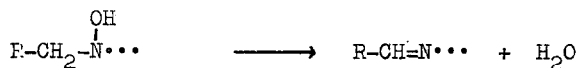
Der kinetische Isotopieeffekt in Dioxan beträgt bei 20°  $k_{\text{H}}:k_{\text{D}} = 7,0$ ; er besitzt damit einen für prototrope Umlagerungen typischen Wert<sup>5)</sup>. Man kann den geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt am besten folgendermaßen formulieren:



Das Zwischenprodukt besitzt gleichzeitig die Struktur eines Nitrens und eines Hydroxylamins, die weiteren Umlagerungen



und



erscheinen deshalb plausibel<sup>6) 7)</sup>.

## Literaturverzeichnis

- 1) R. Behrend u. W. Behrens, Liebigs Ann. Chem. **323**, 272 (1902)
- 2) A.J. Martin, US-Patent 2484 633 v. 26.5.48/11.10.49; C.A. **44**, 1527 (1950)
- 3) K.A. Ogloblin, W.P. Semenow u. W.J. Skoblikowa, J. allg. Chem. (russ.) **33**, 888 (1963)
- 4) L. Batt u. B.G. Gowenlock, Trans. Faraday Soc. **56**, 1022 (1960); B.G. Gowenlock u. K.A. Redish, Z. physik. Chem. (Frankfurt/M) **31**, 169 (1962)
- 5) O. Reitz, Z. physik. Chem. A. **175**, 257 (1936); A. **179**, 119 (1937); O. Reitz u. J. Kopp, Z. physik. Chem. A. **184**, 429 (1939); J.R. Hulett, J. chem. Soc. (London) **1965**, 1166; J.R. Jones, Trans. Faraday Soc. **61**, 95 (1965)
- 6) F. Kroehnke, Liebigs Ann. Chem. **604**, 203 (1957); J. Hamer u. A. Macaluso, Chem. Reviews **64**, 473 (1964)
- 7) Über die Säurezersetzung von primären N-Alkylhydroxylaminen fanden wir nur eine Angabe (C. Kjellin, Ber. dtsch. chem. Ges. **30**, 1891 (1897)); man darf annehmen, daß sie wie die Säurezersetzung primärer Alkylazide über Nitreniumionen verläuft und vorzugsweise Aldimine liefert (K.W. Sherk, A.G. Houpt u. A.W. Browne, J. Amer. chem. Soc. **62**, 329 (1940); J.H. Boyer, F.C. Canter, J. Hamer u. R.K. Putney, J. Amer. chem. Soc. **78**, 325 (1956); W. Pritzkow und G. Mahler, J. prakt. Chem. **[4]**, **8**, 314 (1959)).