

Chem. Ber. 98, 1831-1836 (1965)

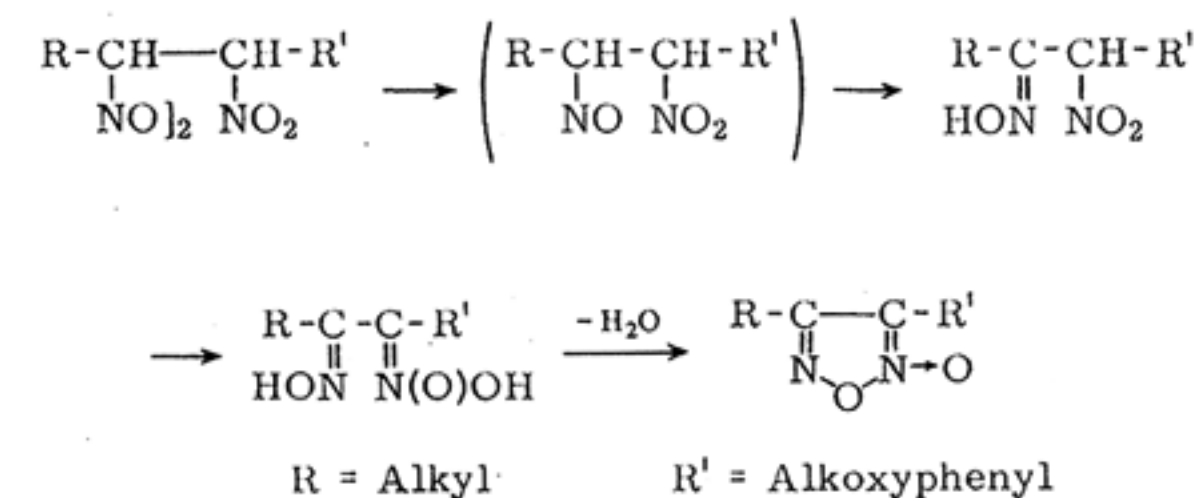
DIETER KLAMANN, WOLFGANG KOSER, PETER WEYERSTAHL
und MANFRED FLIGGE**Über Pseudonitrosite, Nitroxime und Furoxane**

Aus den Esso-Forschungslaboratorien Hamburg-Harburg

(Eingegangen am 22. Dezember 1964)

Eine Reihe von Pseudonitrositen wurde durch Einleiten eines NO/Luft-Gemisches in eine Lösung des entspr. Olefins in guten Ausbeuten dargestellt. Pseudonitrosite lassen sich durch Erhitzen in dipolaren Lösungsmitteln in Nitroxime überführen, aus denen durch Wasserabspaltung Furoxane entstehen. Letztere wurden auch aus den Pseudonitrositen direkt durch Behandeln mit Schwefelsäure oder Polyphosphorsäure erhalten. Die katalytische Hydrierung von 3.4-Cyclohexeno-furoxan ergibt Hexamethyldiamin.

Um die Jahrhundertwende beanspruchten die Additionsprodukte von N_2O_3 und $NOCl$ an olefinische Doppelbindungen besonders in der Chemie der Terpene und natürlichen Riechstoffe großes Interesse. Vor allem N_2O_3 wurde mit vielen Olefinen zu den gut kristallisierenden Pseudonitrositen¹⁾ umgesetzt, die zur Identifizierung der meist flüssigen Olefine geeignet waren. Einer präparativen Verwendung stand neben der oft schlechten Ausbeute die thermische Instabilität und die Schwerlöslichkeit in den üblichen Lösungsmitteln im Wege. Besonders Reaktionen unter Erhaltung beider Stickstofffunktionen waren daher nur in wenigen Fällen gelungen, bei denen der entscheidende Schritt — die Monomerisierung der dimeren Nitrosogruppe — ohne Zersetzung zu erreichen war. So konnten die Pseudonitrosite 1-alkyl-2-alkoxyphenyl-substituierter Äthylene sowie des Styrols durch längeres Kochen in Alkohol oder Wasser monomerisiert werden, wobei Umlagerung in die Oxime von α -Nitroketonen eintrat²⁾. Diese wurden über die *aci*-Nitroverbindungen zum Teil in die 3-Alkyl-4-alkoxyphenyl-furoxane übergeführt³⁾.



Im Zuge allgemeiner Untersuchungen über Nitro- und Nitroso-Verbindungen konnten wir die Darstellung der Pseudonitrosite dadurch wesentlich vereinfachen, daß

¹⁾ z. B. J. SCHMIDT, Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 2323 [1902]; H. WIELAND, ebenda 36, 2558 [1903]; A. ANGELI, ebenda 24, 3994 [1891]; P. TÖNNIES, ebenda 13, 1845 [1880].

²⁾ H. WIELAND, Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 2558 [1903]; U. BRUCKNER und E. VINKLER, J. prakt. Chem. 142, 277 [1935].

³⁾ H. WIELAND, Liebigs Ann. Chem. 329, 239 [1903].

wir auf die Olefin-Lösung einen im Einleitungsrohr vermischten NO/O₂- bzw. NO/Luft-Strom einwirken ließen. Bereits nach kurzer Einleitungsdauer begannen die Pseudonitrosite in guter Ausbeute auszukristallisieren. Sie waren für alle weiteren Umsetzungen sofort genügend rein. UV-Bestrahlung führte nicht zu einer Ausbeute-steigerung. Die Daten der so gewonnenen, bereits bekannten Pseudonitrosite sowie des bisher unbekanntes Cyclooctadien-(1.5)-monopseudonitrosits bietet Tab. 1.

Tab. 1. Darstellung von Pseudonitrositen

Ausgangs-olefin	Reakt.-temp.	% Ausb.	Schmp.	Bemerk.
Buten-(2)	-10°	29	129° (Lit. ⁴): 133–134°	—
Dimethylbutadien	5°	62	97° (Lit. ⁵): 104–105°	—
Styrol	60°	58	112° (Lit. ⁶): 129°	in Benzol
Anethol	-10°	33	92° (Lit. ⁷): 121°	—
Isosafrol	-10°	41	96–100° (Lit. ⁸): 128°	—
Stilben	20°	67	117° (Lit. ⁹): 132°	—
Cyclohexen	0°	45	142° (Lit. ¹⁰): 153°	—
Cycloocten	0°	27	120° (Lit. ¹¹): 122–125°	aus Essigester
Cyclooctadien-(1.5)	-10°	83*)	116–117°*)	aus Essigester

*) Monopseudonitrosit.

Die oben erwähnte²⁾ Umlagerung von Pseudonitrositen in Nitroxime ließ sich nicht auf Pseudonitrosite beliebiger Struktur, z. B. Cyclohexen-pseudonitrosit, übertragen. Das bei unsubstituierten dimeren Nitrosoverbindungen mögliche Erhitzen über den Schmelzpunkt führte bei Pseudonitrositen lediglich zu Zersetzung, meist unter Verpuffung. Auch nach weiteren, von E. MÜLLER und H. METZGER¹²⁾ beim dimeren Nitrosocyclohexan angewandten Umlagerungsverfahren war es nicht möglich, Pseudonitrosite in Nitroxime zu überführen.

Die stufenweise verlaufende Monomerisierung und Umlagerung vollzog sich dagegen leicht in aprotischen, dipolaren Lösungsmitteln mit höherem Siedepunkt, wie Dimethylformamid, Dimethylsulfoxyd oder Phosphorsäure-tris-dimethylamid. Das in diesen Lösungsmitteln in der Kälte unlösliche Pseudonitrosit löste sich ab etwa 80° sehr gut, zwischen 90 und 100° trat unter Blaufärbung Monomerisierung ein. Beim Abkühlen

4) N. J. DEMJANOW, Annales de l'Institut Agronomique de Moscou 4, 155 [1898], C. 1899 I, 1064.

5) A. IWANOW, J. allg. Chem. [russ.] 16, 647 [1946], C. 1947, 1202.

6) H. WIELAND, Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 2558 [1903].

7) O. WALLACH, Liebigs Ann. Chem. 332, 305 [1904].

8) A. ANGELI, Gazz. chim. ital. 22 II, 445 [1892].

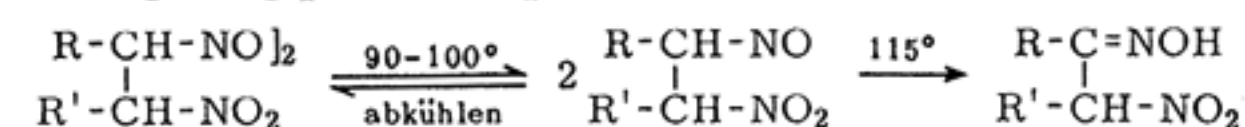
9) H. WIELAND und E. BLÜMICH, Liebigs Ann. Chem. 424, 75 [1921].

10) G. F. BLOOMFIELD und G. A. JEFFREY, J. chem. Soc. [London], 146, 120 [1944].

11) F. BOBERG, Liebigs Ann. Chem. 626, 71 [1959].

12) Chem. Ber. 88, 1891 [1955].

wurde unter Entfärbung reversibel das unveränderte dimere Pseudonitrosit wieder abgeschieden. Bei längerem Erhitzen auf 90–100° oder beim Erwärmen der blauen Lösung auf etwa 115° erfolgte unter Farbumschlag nach Gelb irreversible Umlagerung in das Nitroxim. Bei völliger Abwesenheit von basischen Verunreinigungen erfolgte diese Umlagerung praktisch quantitativ.



Die isolierten Nitroxime sind sehr instabile, meist ölige Verbindungen, die sich rasch unter Entwicklung nitroser Gase zersetzen. Die Elementaranalysen lieferten dementsprechend streuende Werte. Die Identifizierung erfolgte durch die eindeutigen IR-Spektren (Tab. 2).

Tab. 2. Darstellung von Nitroximen

Nitroxim	Reakt.-temp.	Reakt.-zeit (Min.)	Lösungs-mittel	Schmp.	IR-Spektrum (cm ⁻¹)
3-Nitro-butanon-(2)-oxim	115°	10	DMSO a)	—	3225 (OH) 1550 (NO ₂) 1285 (NO) 945 (NO)
2-Nitro-cyclohexanon-(1)-oxim	120°	15	DMF b)	—	3220 1550 1290 925
2-Nitro-cyclooctanon-(1)-oxim	120°	10	DMF	55–85° c)	3350 1550 1305 945

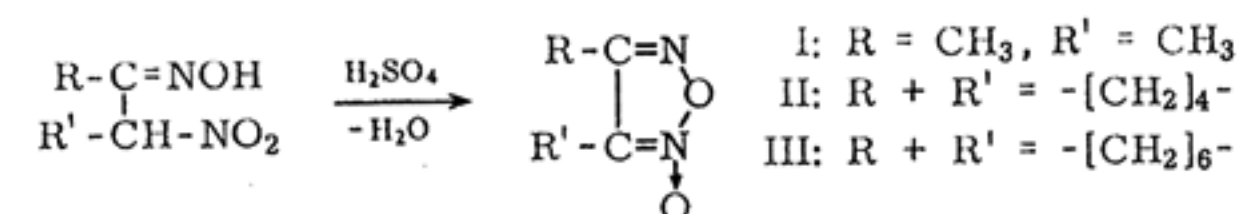
a) Dimethylsulfoxyd

b) Dimethylformamid

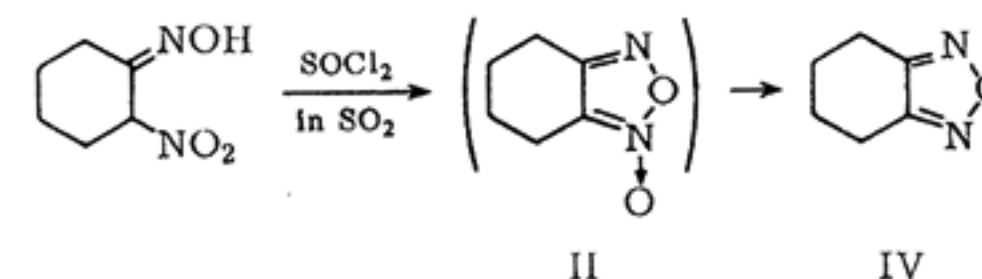
c) aus Benzol/Hexan, klebrig, sehr zersetzlich.

Versuche, die nun leicht zugänglichen Nitroxime nach BECKMANN umzulagern, führten mit den verschiedenen Katalysatoren zu unterschiedlichen Ergebnissen. Mit PCl₃ in Äther wurde das Ausgangsprodukt zurückerhalten. Wahrscheinlich läßt die α-ständige Nitrogruppe den Primärschritt der Umlagerung (die OH⁻-Ablösung am Oxim) nicht zu.

Mit 98-proz. Schwefelsäure trat Cyclisierung unter Wasserabspaltung ein, wobei in fast quantitativer Ausbeute das entsprechende Furoxan entstand.

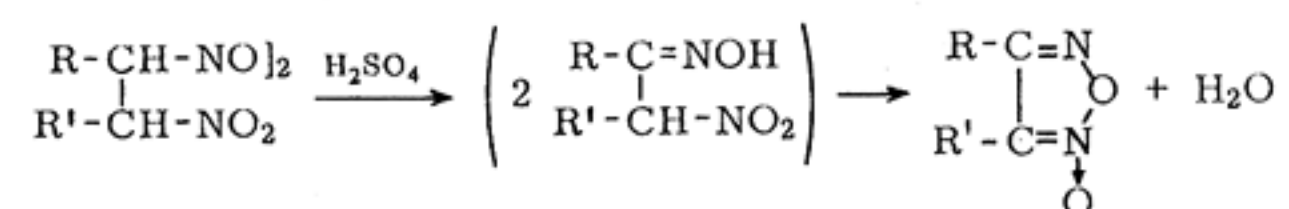


Mit Thionylchlorid in flüssigem Schwefeldioxyd wurde im Falle des 2-Nitro-cyclohexanon-(1)-oxims — offenbar unter Reduktion des primär gebildeten Furoxans — das entsprechende Furazan IV erhalten.



Da die Reduktion von Furoxanen zu Furazanen mit Thionylchlorid bereits beschrieben ist¹³⁾, haben wir hauptsächlich die Furoxan-Darstellung untersucht. Furoxane wurden im allgemeinen aus 1.2-Dioximen und 1.2-Nitraminen durch Oxydation mit Chlorwasser, Stickstoffdioxid usw. dargestellt¹⁴⁾ und waren bisher relativ schwer zugänglich.

Wir fanden dabei, daß sich Pseudonitrosite direkt in Furoxane überführen lassen, ohne daß das Nitroxim isoliert werden muß. Dazu wurden die Pseudonitrosite in kalter konz. Schwefelsäure gelöst und diese Lösung in etwa 120° heiße konz. Schwefelsäure eingetropfelt. In wenigen Minuten bildete sich in hoher Ausbeute das Furoxan, durch Eingießen in Wasser und Ausäthern leicht isolierbar. Die Darstellung gelang auch durch kurzzeitiges Erhitzen einer Lösung des Pseudonitrosits in Polyphosphorsäure auf 120° und analoge Aufarbeitung. Wurde jedoch die kalte Lösung von Pseudonitrosit in konz. Schwefelsäure direkt erhitzt, oder wurde das Pseudonitrosit in heiße konz. Schwefelsäure eingetragen, so erfolgte heftige Verpuffung.



Voraussetzung für den Ablauf der Reaktion scheint auch hier die Monomerisierung des Pseudonitrosits mit anschließender Umlagerung in das Nitroxim zu sein. Die Pseudonitrosite schieden sich nämlich auch aus konz. Schwefelsäure nach kurzzeitigem Erhitzen auf 100° beim Abkühlen wieder unverändert ab.

Bei den untersuchten Reaktionen der Furoxane standen stets die Reduktionen im Vordergrund¹⁴⁾. Dabei wurden neben den schon oben erwähnten Furazanen z. B. mit Zink und Essigsäure in alkoholischer Lösung *amphi*-Dioxime erhalten¹⁵⁾. Vor einiger Zeit ist eine hydrierende Ringspaltung der Furoxane mit Lithiumaluminiumhydrid geglückt, bei der die C—C-Bindung im heterocyclischen Kern unter Bildung von primären Aminen gespalten wurde¹⁶⁾.

Wir haben daher versucht, das 3.4-Cyclohexeno-furoxan katalytisch zu Hexamethyldiamin zu hydrieren. Während mit Pd/Kohle bei Raumtemperatur in glatter Reaktion das Dioxim entstand, wurde mit Raney-Ni bei 100° und 130 atü unter C—C-Spaltung Hexamethyldiamin neben aliphatischen Monoaminen gebildet.

Die unerwünschte Monoaminbildung kann als Folgeaktion des gebildeten Hexamethyldiamins aufgefaßt werden, da aliphatische Diamine beim Erhitzen auf 100° in Anwesenheit von Raney-Ni leicht NH₃ abspalten¹⁷⁾. Besonders beim Hexamethyldiamin führt diese Reaktion über cyclische Imine zu Polyaminen.

¹³⁾ L. BIRKENBACH und K. SENNEWALD, Liebigs Ann. Chem. **489**, 7 [1931].

¹⁴⁾ Zusammenfassungen: J. V. R. KAUFMANN und J. P. PICARD, Chem. Reviews **59**, 429 [1959], daselbst weitere Literatur; A. WEISSBERGER, Chemistry of Heterocyclic Compounds, Bd. 17, S. 300, Interscience Publ., New York 1962.

¹⁵⁾ J. MEISENHEIMER und Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. **444**, 94 [1925]; J. MEISENHEIMER und W. THEILACKER in K. FREUDENBERG, Stereochemie, S. 1078, Verlag Deuticke, Leipzig und Wien 1933.

¹⁶⁾ A. DORNOW, K. J. FUST und H. D. JORDAN, Chem. Ber. **90**, 2124 [1957].

¹⁷⁾ K. KINDLER und D. MATHIES, Chem. Ber. **96**, 924 [1963].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Mikroanalysen wurden von A. BERNHARDT, Mülheim/Ruhr, ausgeführt. Die IR-Spektren wurden mit einem Leitz-Spektrometer mit NaCl-Prisma bei Flüssigkeiten als Film, bei kristallinen Substanzen in KBr aufgenommen. Die Schmelzpunkte wurden mit dem Monoskop V der Fa. H. Bock, Frankfurt/Main, bestimmt.

Pseudonitrosite (allgemeine Vorschrift)

0.5 Mol *Olefin* wurden mit 200 ccm Äther und 200 ccm tiefsiedendem Petroläther (bei *Styrol* mit 500 ccm Benzol) gemischt und in diese Lösung unter Rühren ein im Einleitungsrohr vermischter Strom von *NO* und *Luft* eingeleitet. Die Reaktionstemperaturen, die durch Kühlung oder Erwärmen eingestellt wurden, sind in Tab. 1 angegeben. Nach kurzer Zeit begann das *Pseudonitrosit* auszukristallisieren. Der Gasstrom wurde so lange eingeleitet, wie sich noch Niederschlag bildete. Danach wurde das Reaktionsgemisch noch etwa 30 Min. weitergerührt. Die Kristalle wurden abgesaugt, mit wenig Lösungsmittel nachgewaschen und getrocknet.

Cyclooctadien-(1.5)-monopseudonitrosit (1-Nitroso-2-nitro-cycloocten-(5)): 54 g (0.5 Mol) *Cyclooctadien-(1.5)* wurden mit 100 ccm Äther und 100 ccm Petroläther (40—60°) gemischt und, wie oben beschrieben, bei -10° umgesetzt. 76 g (83%) farblose Kristalle vom Schmp. 92—94°. Aus Essigester Schmp. 116—117°.

C₈H₁₂N₂O₃ (184.2) Ber. C 52.16 H 6.57 N 15.21 Gef. C 52.19 H 6.76 N 15.09

α-Nitro-ketoxime (Nitroxime) (allgemeine Vorschrift): 0.1 Mol *Pseudonitrosit* wurden in 25 ccm des in Tab. 2 angegebenen Lösungsmittels eine bestimmte Zeit auf eine bestimmte Temperatur erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung in etwa 100 ccm Wasser gegossen und zweimal mit je 50 ccm Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherlösungen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und der Äther bei vermindertem Druck abgezogen. Die zurückbleibenden gelben Öle, die nur teilweise kristallisierten, sind die *α-Nitro-ketoxime*.

Furoxane

3.4-Dimethyl-furoxan (I)

a) 5.0 g (38 mMol) *2-Nitroso-3-nitro-butan* wurden in 25 ccm *Polyphosphorsäure* 15 Min. unter Rühren auf 110° erwärmt. Danach wurde die Lösung in ca. 100 ccm Eiswasser gegossen und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Äther wurde abgezogen und der Rückstand destilliert. Bei 96—98°/11 Torr (Lit.¹⁸⁾: 106.5—107.5°/14 Torr) gingen 3.8 g (88%) *I* über; *n*_D²⁰ 1.4800.

b) 5.0 g (38 mMol) *3-Nitro-butanon-(2)-oxim* wurden in 25 ccm *Polyphosphorsäure* 15 Min. unter Rühren auf 110° erwärmt und wie oben aufgearbeitet. Ausb. 3.7 g (86%).

3.4-Cyclohexeno-furoxan (II)

a) 7.9 g (50 mMol) *1-Nitroso-2-nitro-cyclohexan* wurden in 5 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und tropfenweise in 10 ccm auf 120° erwärmte konz. Schwefelsäure eingetragen. Die Mischung wurde 30 Min. bei dieser Temperatur gehalten, abgekühlt, in ca. 100 ccm Eiswasser eingegossen und ausgeäthert. Die ätherischen Phasen wurden mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und kurz mit Aktivkohle aufgeköcht. Nach dem Abziehen des Äthers wurde der schmierig-kristalline

¹⁸⁾ R. SCHOTT, Ber. dtsh. chem. Ges. **23**, 3499 [1890].

Rückstand aus Äther/Petroläther (1:1) bei tiefer Temperatur auskristallisiert. Es wurden 5.2 g (74%) *II* vom Schmp. 38–39° (Lit.¹⁶): 43–45° erhalten.

$C_6H_8N_2O_2$ (140.1) Ber. C 51.42 H 5.75 N 19.99

Gef. C 51.45 H 5.83 N 20.00 Mol.-Gew. 149 (nach RAST)

b) 7.9 g (50 mMol) *1-Nitroso-2-nitro-cyclohexan* wurden in 25 ccm *Polyphosphorsäure* 45 Min. auf 120° gehalten. Nach Aufarbeitung wie oben wurden 5.4 g (77%) vom Schmp. 38–39° gewonnen.

c) 7.9 g (50 mMol) *2-Nitro-cyclohexanon-(1)-oxim* wurden in 25 ccm *Polyphosphorsäure* 15 Min. auf 120° gehalten. Nach Aufarbeitung wie oben resultierten 6.6 g (94%) vom Schmp. 38–39°.

3.4-Cycloocteno-furoxan (III): 15.0 g (80 mMol) *2-Nitro-cyclooctanon-(1)-oxim* wurden in 40 ccm *konz. Schwefelsäure* gelöst und unter Rühren 15 Min. auf 125° erhitzt. Nach Aufarbeitung wie oben wurden 10.8 g (80%) *III* vom Schmp. 34.5° (aus Äther) erhalten.

$C_8H_{12}N_2O_2$ (168.2) Ber. C 57.13 H 7.19 N 16.65 Gef. C 57.08 H 7.17 N 16.59

3.4-Cyclohexeno-furazan (IV): 10.0 g (63 mMol) *2-Nitro-cyclohexanon-(1)-oxim* wurden bei –15° in 150 ccm SO_2 gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von 15 g *Thionylchlorid* in 50 ccm SO_2 unter Rühren versetzt. Nach 2 Stdn. wurde das SO_2 abgedampft, die Lösung in Wasser gegossen, das sich abscheidende Öl in Äther aufgenommen und die wäßr. Phase ausgeäthert. Die vereinigten Ätherlösungen wurden mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung säurefrei gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Aufkochen mit Aktivkohle wurde der Äther abgezogen. Der Rückstand kristallisierte im Eisschrank. Aus Äthanol kamen 6.7 g (86%) farblose Kristalle vom Schmp. 20.5° (Lit.¹⁹): 26°.

$C_6H_8N_2O$ (124.1) Ber. C 58.05 H 6.49 N 21.56 Gef. C 57.87 H 6.42 N 21.72

Hydrierung von Furoxanen

a) *Palladium/Kohle*: 2.8 g (20 mMol) *II* wurden in 50 ccm absol. Äthanol mit 1.5 g Pd/Kohle-Katalysator bei Raumtemperatur und Normaldruck in der Schüttelente hydriert, bis keine Wasserstoffaufnahme mehr erfolgte. Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde das Lösungsmittel abgezogen. Aus dem festen Rückstand (2.5 g) wurden bei 140°/10 Torr 1.05 g (51%) *Cyclohexandion-(1.2)-dioxim* vom Schmp. 182° sublimiert, identifiziert durch Vergleich des IR-Spektrums mit einem authent. Präparat.

Der Sublimationsrückstand ergab, aus Äther umkristallisiert, 0.75 g (27% der eingesetzten Menge) Ausgangsprodukt zurück. Schmp. und Misch-Schmp. 34–35°.

b) *Raney-Nickel*: 5.6 g (40 mMol) *II* wurden in 50 ccm absol. Äthanol gelöst, mit 2 g *Raney-Ni* (mit Pt aktiviert) versetzt und im 250-ccm- V_4A -Autoklaven bei 130 atü Wasserstoffdruck unter Schütteln 1 Stde. bei 100° hydriert. Beim Öffnen des abgekühlten Autoklaven entwich *Ammoniak*. Nach Absaugen des Katalysators wurde das Filtrat i. Vak. eingeeengt und der Rückstand bei 4.5 Torr destilliert. Von 53–55° gingen 0.8 g über, die rasch erstarrten: nach Vergleich des IR-Spektrums mit dem von authent. Material *Hexamethylen-diamin*. Von 108–120° gingen 2.7 g gelbes Öl ungeklärter Struktur über. [582/64]

¹⁹) N. TOKURA, R. TADA und K. YOKOYAMA, Bull. chem. Soc. Japan **34**, 270 [1961], C. A. **55**, 21103 [1961].