



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.³: C 07 C 83/00

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



PATENT A5

11

632 231

21 Gesuchsnummer: 597/78

22 Anmeldungsdatum: 20.01.1978

30 Priorität(en): 31.01.1977 DE 2703919

24 Patent erteilt: 30.09.1982

45 Patentschrift
veröffentlicht: 30.09.1982

73 Inhaber:
Akzo N.V., Arnhem (NL)

72 Erfinder:
Dr. Dipl.-Ing. Hans Georg Zengel, Kleinwallstadt (DE)
Dr. Dipl.-Chem. Manfred Bergfeld, Erlenbach (DE)

74 Vertreter:
Appatex Textil-Apparate AG, Rorschach

54 Verfahren zur Herstellung von p-Nitroso-diphenylhydroxylaminen.

57 p-Nitroso-diphenylhydroxylamine werden durch Umsetzung einer Nitrosoverbindung der Benzolreihe mit sich selbst oder mit einer weiteren derartigen Verbindung in Gegenwart einer Säure als Katalysator hergestellt, indem man eine aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Sulfonsäure mit einem pK_a -Wert ≤ 1 , Perchlorsäure oder Trifluoressigsäure in Mengen von wenigstens 0,5 Mol je Mol der Nitrosoverbindung(en) als Katalysator anwendet und die Umsetzung bei Temperaturen von -20 bis $+60^\circ\text{C}$ durchgeföhrt.

Die dabei als Katalysatoren anzuwendenden Säuren bewirken praktisch quantitative Ausbeuten.

p-Nitroso-diphenylhydroxylamine dienen als Ausgangsstoffe für Antioxydantien, Antiozonantien und Farbstoffe.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von p-Nitroso-diphenylhydroxylaminen durch Umsetzung einer Nitrosoverbindung der Benzolreihe mit sich selbst oder mit einer weiteren derartigen Verbindung in Gegenwart einer Säure als Katalysator, dadurch gekennzeichnet, dass man eine aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Sulfonsäure mit einem pK_a -Wert ≤ 1 , Perchlorsäure oder Trifluoressigsäure in Mengen von wenigstens 0,5 Mol je Mol der Nitrosoverbindung(en) als Katalysator anwendet und die Umsetzung bei Temperaturen von -20 bis $+60^\circ\text{C}$ durchführt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Methan-, Trifluormethan-, Äthan-, Cyclohexan-, Benzol- oder p-Toluolsulfonsäure einsetzt.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man den Katalysator in Mengen von 0,5 bis 10 Mol, vorzugsweise in Mengen von 0,8 bis 2 Mol je Mol der Nitrosoverbindung(en) einsetzt.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels durchführt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man einen gegebenenfalls ein- oder mehrfach alkyl-, halogen- oder nitro-substituierten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoff einsetzt.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, dass man wasserfreies Nitromethan, Nitrobenzol, Methylenchlorid, Chloroform, 1,2-Dichloräthan, 1,1,1-Trichlormethan oder 1,1,2,2-Tetrachloräthan einsetzt.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man von Nitrosobenzol, o-Nitrosotoluol, o-Chlor-nitrosobenzol, m-Chlor-nitrosobenzol, o-Methoxy-nitrosobenzol, o-Nitro-nitrosobenzol, m-Trifluormethyl-nitrosobenzol, 2,6-Dichlor-nitrosobenzol, 2,6-Dimethyl-nitrosobenzol, m-Fluor-nitrosobenzol, o-Methyl-nitrosobenzol, 2,5-Dichlor-nitrosobenzol, m-Nitro-nitrosobenzol und/oder 2-Nitrosobenzoessäuremethylester ausgeht.

p-Nitroso-diphenylhydroxylamine werden durch dimerisierende Umlagerung von Nitrosobenzolen in konzentrierter Schwefelsäure erhalten [E. Bamberger et al., B. 31, S. 1513 (1898)].

Da das Verfahren stark exotherm ist, müssen zur Erzielung einer ausreichenden Durchmischung und Wärmeabfuhr vergleichsweise grosse Mengen konzentrierter Schwefelsäure eingesetzt werden. Zur Abtrennung des Reaktionsproduktes muss das Gemisch mit Eis oder Wasser versetzt werden. Die hierbei anfallenden grossen Mengen verdünnter Schwefelsäure werden neutralisiert und anschliessend als Abwasser entfernt, da die Wiedergewinnung der Schwefelsäure – u.a. wegen der Verunreinigung derselben mit stickstoffhaltigem organischem Material – aus Kostengründen kaum in Betracht kommt. Das Verfahren ist daher für eine technische Herstellung der p-Nitroso-diphenylhydroxylamine nicht geeignet.

Nach dem Verfahren der DT-OS 2 020 043 wird die dimerisierende Umlagerung der Nitrosobenzole mit einer Schwefelsäure von wenigstens 50 Gewichtsprozent, vorzugsweise von wenigstens 75 Gewichtsprozent in Gegenwart einer organischen Flüssigkeit, z.B. in einem aliphatischen Kohlenwasserstoff, einem Halogenkohlenwasserstoff oder einer aromatischen Nitroverbindung bei Temperaturen von 5 bis 50°C durchgeführt. Da sich das Reaktionsprodukt bei höheren Temperaturen in der stark sauren Lösung sehr schnell zer-

setzt, ist es erforderlich, die Reaktionswärme rasch abzuführen; diese Aufgabe erfüllt die organische Flüssigkeit. Es wird jedoch auch bei diesem Verfahren die Schwefelsäure in grossem Überschuss, nämlich bis zur zehnfachen, vorzugsweise in der 2,5 bis 6,5-fachen molaren Menge des Nitrosobenzols eingesetzt. Damit ergeben sich auch hier die bereits oben dargelegten Nachteile des Verfahrens nach Bamberger et al. Abgesehen davon ist das Reaktionsprodukt qualitativ schlecht. Es enthält erhebliche Mengen teurer Bestandteile neben kernsulfonierten Produkten. Bei Anwendung stöchiometrischer Mengen Schwefelsäure fällt das p-Nitrosodiphenylhydroxylamin in Form seines Sulfates als zähe, dunkle, technisch schwer zu handhabende Masse an, die ebenso neben kernsulfonierten Produkten grössere Anteile Teer enthält.

Beim Verfahren der DT-PS 1 147 237 wird anstelle der konzentrierten Schwefelsäure Fluorwasserstoff als Dimerisierungsmittel eingesetzt. Die Umsetzung erfolgt bei Temperaturen zwischen -20 und 50°C und ggf. in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels (vgl. K. Wiechert et al., Z. Chem. 15 (1955) S.21). Auch bei diesem Verfahren wird das Dimerisierungsmittel in hohem Überschuss eingesetzt, der Fluorwasserstoff dient hier nämlich nicht nur als Katalysator, sondern gleichzeitig auch als Lösungsmittel. Setzt man den Fluorwasserstoff in stöchiometrischer Menge ein, so erhält man eine Ausbeute von nur 25% d. Th. Zudem ist das Produkt mit kernfluorierten Derivaten verunreinigt. Nach der Umsetzung wird der Fluorwasserstoff im Vakuum abdestilliert und kann im Kreislauf geführt werden. Fluorwasserstoff besitzt jedoch einen niedrigen Siedepunkt, einen äusserst stechenden Geruch und seine Dämpfe wirken eingeatmet stark giftig. Abgesehen davon fällt das gewünschte Produkt als zähe Masse an, die noch mit ca. 10 bis 20% anhaftendem Fluorwasserstoff verunreinigt ist. Letzterer lässt sich praktisch nicht zurückgewinnen, da sich die p-Nitroso-diphenylhydroxylammoniumfluoride unter den dazu nötigen Bedingungen zu einer braunschwarzen Masse zersetzen. Somit ist auch das Waschwasser mit Fluorwasserstoff verunreinigt. Ausserdem ergeben sich Korrosionsprobleme. Die Durchführung des Verfahrens erfordert daher grossen apparativen Aufwand, so dass auch dieses Verfahren für die technische Herstellung der p-Nitroso-diphenylhydroxylamine weniger geeignet ist.

Weiterhin ist es bekannt, dass p-Nitroso-diphenylhydroxylamin neben Nitrobenzol bei der Behandlung von Nitrosobenzol mit Peroxytrifluoressigsäure entsteht [J.H. Boyer, J. Org. Chem. 24, 2038 (1959)]. Hierbei oxydiert die Peroxytrifluoressigsäure einerseits das Nitrosobenzol zu Nitrobenzol und katalysiert andererseits die Dimerisierung des Nitrosobenzols zum p-Nitroso-diphenylhydroxylamin. Bei höheren Temperaturen ist die Bildung des Nitrobenzols, bei tieferen Temperaturen die Bildung des p-Nitroso-diphenylhydroxylamins begünstigt. Im günstigsten Falle werden 35% d. Th. p-Nitroso-diphenylhydroxylamin erhalten, das Verfahren ist also wenig selektiv und für die technische Herstellung der p-Nitroso-diphenylhydroxylamine ebenfalls nicht geeignet.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von p-Nitroso-diphenylhydroxylaminen durch Umsetzung einer Nitrosoverbindung der Benzolreihe mit sich selbst oder mit einer weiteren derartigen Verbindung in Gegenwart einer Säure als Katalysator, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man eine aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Sulfonsäure mit einem pK_a -Wert ≤ 1 , Perchlorsäure oder Trifluoressigsäure in Mengen von wenigstens 0,5 Mol je Mol der Nitrosoverbindung(en) als Katalysator anwendet und die Umsetzung bei Temperaturen von -20 bis $+60^\circ\text{C}$ durchführt.

Das erfindungsgemässe Verfahren eignet sich insbesondere

für die Herstellung von p-Nitroso-diphenylhydroxylamin durch dimerisierende Umlagerung von Nitrosobenzol. Es ist jedoch ebenso für die Herstellung asymmetrisch substituierter p-Nitroso-diphenylhydroxylamine geeignet, diese werden durch dimerisierende Umlagerung von ortho- oder metasubstituierten Nitrosobenzolen oder durch Umsetzung eines parasubstituierten Nitrosobenzols mit einem in Parastellung unsubstituierten Nitrosobenzol erhalten. Als Ausgangsstoffe kommen alle Nitrosoverbindungen der Benzolreihe, deren Substituenten sich gegenüber dem Katalysator inert verhalten, in Betracht. Beispiele hierfür sind Nitro-, Alkoxy-, Halogenalkyl-, Alkyl- und Carboalkoxy-Gruppen. Die Nitrosoverbindungen können sowohl ein- als auch mehrfach substituiert sein. Von diesen werden die folgenden bevorzugt als Ausgangsstoffe eingesetzt:

o-Nitrosotoluol, o-Chlor-nitrosobenzol, m-Chlor-nitrosobenzol, o-Methoxy-nitrosobenzol, o-Nitro-nitrosobenzol, m-Trifluormethyl-nitrosobenzol, 2,6-Dichlor-nitrosobenzol, 2,6-Dimethyl-nitrosobenzol, m-Fluor-nitrosobenzol, o-Methyl-nitrosobenzol, 2,5-Dichlor-nitrosobenzol, m-Nitro-nitrosobenzol und 2-Nitrosobenzoessäuremethylester. Selbstverständlich können auch Gemische aus zwei oder mehreren der genannten Ausgangsstoffe eingesetzt werden.

Die genannten Säuren stellen ausgezeichnete Katalysatoren dar, bezüglich Wirksamkeit und Selektivität übertreffen sie alle bisher bei der Herstellung von p-Nitroso-diphenylhydroxylamin eingesetzten Säuren. Aus Gründen der leichteren Handhabbarkeit, des niedrigeren Preises, ihrer guten Abtrennbarkeit und Regenerierbarkeit eignen sich von den genannten Säuren insbesondere die Sulfonsäuren als Katalysator. Bevorzugte Sulfonsäuren sind die Methan-, Trifluormethan-, Äthan-, Cyclohexan-, Benzol- und p-Toluolsulfonsäure, jedoch kommen auch andere Sulfonsäuren mit einem pK_a -Wert ≤ 1 , wie z.B. die Xylol- und Kresolsulfonsäure sowie technische Sulfonsäuregemische in Betracht.

Die anzuwendende Menge an Katalysator ist nur in gewissen Grenzen von der Art der Säure abhängig. Für die Erzielung hoher Ausbeuten ist es jedoch in jedem Falle erforderlich, den Katalysator wenigstens im stöchiometrischen Verhältnis, d. h. in Mengen von wenigstens einem Mol je Mol Nitrosoverbindung einzusetzen. Der allgemeine Bereich für die Menge an Katalysator beträgt 0,5 bis 10 Mol je Mol Nitrosoverbindung. Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäss einzusetzenden Katalysatoren besteht jedoch darin, dass sie in geringeren Mengen als die herkömmlichen Säuren angewendet werden können, nämlich vorzugsweise in Mengen von 0,8 bis 2 Mol je Mol Nitrosoverbindung. Dies hat nicht nur ökonomische Vorteile, sondern erleichtert auch wesentlich die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches.

Das erfindungsgemässe Verfahren kann sowohl in Gegenwart als auch in Abwesenheit eines organischen Lösungsmittels durchgeführt werden, in beiden Fällen verläuft es mit hohen Ausbeuten und hoher Selektivität. Die Anwendung eines organischen Lösungsmittels bietet jedoch bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches eine Reihe von Vorteilen.

Im Falle der Anwendung eines organischen Lösungsmittels ist es nicht unbedingt erforderlich, in homogener Phase zu arbeiten, jedoch sollte sowohl die Nitrosoverbindung als auch der Katalysator zumindest teilweise im Lösungsmittel löslich sein. Wünschenswert ist es auch, dass sich das entstehende Salz des p-Nitroso-diphenylhydroxylamins in dem Lösungsmittel löst, da unter diesen Umständen das Reaktionsprodukt in sehr reiner Form erhältlich ist. Geeignete Lösungsmittel sind aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, die gegebenenfalls eine oder

mehrere Alkyl-, Halogen- und/oder Nitrogruppen tragen können. Bevorzugt werden die Lösungsmittel Nitromethan, Nitrobenzol, Methylenchlorid, Chloroform, 1,2-Dichloräthan, 1,1,1-Trichlormethan und 1,1,2,2-Tetrachloräthan.

5 Anstelle eines organischen Lösungsmittels kann auch überschüssiges Dimerisierungsmittel als Reaktionsmedium dienen. In diesen Fällen wird die Sulfon-, Perchlor- bzw. Trifluoressigsäure in Mengen von 5 bis 50 Mol je Mol der Nitrosoverbindung eingesetzt.

10 Das erfindungsgemässe Verfahren wird bei Temperaturen von -20 bis $+60^\circ\text{C}$, vorzugsweise zwischen 0 und 45°C durchgeführt. Die Reaktion verläuft stark exotherm und es ist daher für eine sorgfältige Kühlung des Reaktionsgemisches zu sorgen. Dies gilt insbesondere dann, wenn in Abwesenheit
15 eines Lösungsmittels gearbeitet wird.

Die Reaktionszeit ist von der Art des Nitrosobenzols, der An- bzw. Abwesenheit eines Lösungsmittels und ggf. der Lösungsmittelmenge, von der Art und der Menge des Katalysators sowie von der Reaktionstemperatur abhängig. Am
20 stärksten wird sie von der Konzentration des Nitrosobenzols im Reaktionsgemisch und von der Katalysatormenge beeinflusst. Sie vermindert sich mit steigender Nitrosobenzol-Konzentration und mit steigender Katalysatormenge. Vorzugsweise geht man von 5 bis 30 gewichtsprozentigen Lösungen
25 der Nitrosoverbindung im organischen Lösungsmittel aus, in diesen Fällen beträgt die Reaktionsdauer 30 Sekunden bis zwei Stunden. Sehr kurze Reaktionszeiten von 30 Sekunden bis zu wenigen Minuten ergeben sich bei Einsatz von 15 bis 30 gewichtsprozentigen Nitrosobenzol-Lösungen und einem
30 Nitrosobenzol/Katalysator-Verhältnis von wenigstens 1:1,5. Im Falle Nitrosobenzol/Methansulfonsäure werden unter diesen Bedingungen bereits nach 45 Sekunden 98% des Ausgangsstoffes dimerisiert. Kurze Reaktionszeiten bieten u. a. auch den Vorteil, dass das Reaktionsprodukt in hoher Rein-
35 heit anfällt.

Der Einfluss von Wasser auf die Wirksamkeit des Katalysators ist je nach Art desselben sehr verschieden. So lässt sich z. B. im Falle des Nitrosobenzols mit handelsüblicher 70 gewichtsprozentiger Perchlorsäure die Umsetzung in Nitrobenzol oder Chloroform mit hohen Ausbeuten durchführen. Hingegen sinkt beispielsweise im Falle der p-Toluolsulfonsäure die bei Anwendung wasserfreier Säure erzielbare hohe Ausbeute an p-Nitrosodiphenylhydroxylamin sehr stark ab, wenn stattdessen eine 93,75%ige Säure (p-Toluolsulfonsäuremonohydrat) verwendet wird. Es empfiehlt sich also, die
45 Säuren in möglichst wasserfreier bzw. wasserarmer Form einzusetzen. Der für die Erzielung einer guten Ausbeute tolerierbare Wassergehalt des Katalysators ist also sehr unterschiedlich. Er kann von Fall zu Fall durch einfache Tests
50 leicht ermittelt werden.

Zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens geht man zweckmässigerweise so vor, dass man eine Lösung oder eine Suspension der Nitrosoverbindung(en) im organischen Lösungsmittel vorlegt und diese unter kräftigem
55 Rühren und unter Kühlung portionsweise mit dem Katalysator versetzt. Vorteilhaft ist es, die Umsetzung in einem niedrig siedenden Lösungsmittel wie Methylenchlorid unter Rückfluss durchzuführen, in diesem Falle wird die Reaktionswärme in einfacher Weise durch Verdampfungskühlung
60 abgeführt. Hierbei bildet sich je nach Art des Lösungsmittels und Art des Katalysators schnell oder weniger schnell eine klare Lösung eines Salzes des p-Nitroso-diphenylhydroxylamins mit der Katalysator-Säure. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch noch kurze Zeit gerührt um die
65 Reaktion zu vervollständigen. Anschliessend wird die Reaktionslösung in Wasser eingerührt, wobei sich das Salz zersetzt und das p-Nitroso-diphenylhydroxylamin ausfällt, und das Lösungsmittel abdampft. Die Fällung wird neutral gewa-

schen und schliesslich getrocknet. Gewöhnlich kann aus dem Filtrat eine zweite Fraktion des Reaktionsproduktes extrahiert werden.

Im Falle der Abwesenheit eines organischen Lösungsmittels wird zweckmässigerweise der Katalysator vorgelegt und die Nitrosoverbindung(en) unter Kühlung und unter starkem Rühren portionsweise zugefügt. Feste Sulfonsäuren werden zuvor aufgeschmolzen. Die anfallenden Reaktionsgemische werden nach dem Entfernen des überschüssigen Katalysators vorteilhaft in Eiswasser gegossen und dann in der oben beschriebenen Weise aufgearbeitet.

Die Katalysator-Säure kann in einfacher Weise durch Einengen der Mutterlauge zurückgewonnen und erneut eingesetzt werden.

Bei Anwendung der bevorzugten Verfahrensbedingungen verläuft das erfindungsgemässe Verfahren mit praktisch quantitativen Ausbeuten. Eine für die technische Herstellung des p-Nitroso-diphenylhydroxylamins besonders geeignete Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens besteht darin, die Dimerisierung mit einer etwa 25 gewichtsprozentigen Lösung von Nitrosobenzol und Methansulfonsäure in refluxierendem Methylenchlorid durchzuführen. Die Umsetzung ist unter diesen Bedingungen je nach Menge der eingesetzten Säure bereits nach 1 bis 15 Minuten praktisch quantitativ.

Das erfindungsgemässe Verfahren ist wegen der erreichbaren kurzen Reaktionszeiten besonders gut für die kontinuierliche Herstellung der p-Nitroso-diphenylhydroxylamine geeignet. Dabei können beispielsweise die Lösung des bzw. der Nitrosobenzole in einem organischen Lösungsmittel mittels einer Mischdüse innig mit dem Katalysator vermischt und anschliessend im Verlaufe von 1 bis 5 Minuten vollständig umgesetzt werden.

Die Nitroso-phenylhydroxylamine fallen beim erfindungsgemässen Verfahren bereits in hoher Reinheit an. Erforderlichenfalls können sie in bekannter Weise weiter gereinigt werden, z.B. durch Umkristallisieren oder durch Umfällen, in dem das Rohprodukt zunächst in einem wässrigen Alkali- oder Erdalkalihydroxid oder in Natriumsulfit gelöst und dann durch Zugabe einer Mineralsäure wieder ausgefällt wird.

Die Nitroso-diphenylhydroxylamine stellen wertvolle Verbindungen dar, sie können beispielsweise zu Antioxydantien, Antiozonantien und Farbstoffen weiterverarbeitet werden.

Beispiel 1

In einem 4-l-Dreihalskolben wurden 475 g (4,4 Mol) Nitrosobenzol in 2 l Methylenchlorid unter kräftigem Rühren mittels eines KPG-Rührers suspendiert. Durch das teilweise Auflösen des Nitrosobenzols in Methylenchlorid kühlte sich dieses von 20 auf 10°C ab. In die dunkelgrüne Aufschlämmung wurden nun 633 g (6,58 Mol) Methansulfonsäure im Verlauf von 15 min unter kräftigem Rühren zugetropft. Bereits bei Zugabe der ersten Tropfen an Methansulfonsäure verschwand die dunkelgrüne Farbe des Nitrosobenzols und es entstand eine tiefrote Lösung des Nitrosodiphenylhydroxylamin-Methansulfonats. Da die Reaktion sehr stark exotherm ist, musste gekühlt werden. Die Innentemperatur wurde auf 25 bis 28°C gehalten. Nach beendeter Zugabe der Methansulfonsäure wurde noch 5 Minuten bei 30°C kräftig gerührt und die entstandene klare rote Lösung im Rotationsverdampfer in 1700 ml Wasser bei 35°C unter Wasserstrahlvakuum eingedüst, wobei das Salz in Nitrosodiphenylhydroxylamin zerfiel und gleichzeitig das Methylenchlorid abdestilliert wurde. Bei dieser Aufarbeitungsweise fiel das p-Nitroso-diphenylhydroxylamin als feines gelbes Pulver an, das sehr leicht von der verdünnten Methansulfonsäure abfiltriert werden konnte. Nachdem dieses mit wenig Eiswasser

neutral gewaschen worden war, wurde bei 60°C/40 Torr getrocknet. Ausbeute: 445,5 g = 95% d. Th. Fp: 143–144°C.

Beispiel 2

51 g Nitrosobenzol (0,476 Mol) wurden in 200 ml Methylenchlorid suspendiert und bei 2°C mit 78,5 g (0,71 Mol) Äthansulfonsäure unter kräftigem Rühren analog Beispiel 1 versetzt. Die Äthansulfonsäure wurde dabei so schnell zuge-
tropft, dass die Innentemperatur von 30°C nicht über-
schritten wurde. Nach 15 min war die Sulfonsäure völlig zugetropft und aus der zunächst grünen Aufschlämmung des Nitrosobenzols in Methylenchlorid eine klare rote Lösung entstanden. Die Aufarbeitung erfolgte analog Beispiel 1 und es wurden nach dem Trocknen 49,5 g p-Nitroso-diphenylhydroxylamin = 96% d. Th. durch Filtration gewonnen.

Aus dem Filtrat (verdünnte Methansulfonsäure) wurden durch 5-stündige Extraktion mit Methylenchlorid noch weitere 1,75 g (3,4% d. Th.) an p-Nitroso-diphenylhydroxylamin erhalten. Die Gesamtausbeute belief sich somit auf 99,1% d. Th.

Beispiel 3

28,1 g Nitrosobenzol (0,262 Mol) wurden in 200 ml Methylenchlorid bei Raumtemperatur gelöst und anschliessend mit 63,2 g (0,385 Mol) Cyclohexansulfonsäure, verdünnt mit 50 ml Methylenchlorid, unter kräftigem Rühren bei 5 bis 20°C unter Aussenkühlung versetzt. Nach beendetem Zutropfen wurde noch 1 h bei 20°C zur Nachreaktion weitergerührt und anschliessend die klare, tiefrote Lösung analog Beispiel 1 aufgearbeitet. Nach Filtration und Trocknung fiel das p-Nitroso-diphenylhydroxylamin in einer Ausbeute von 26,3 g = 93,5% d. Th. als hellbraunes, feines Pulver an. Der Umsatz an Nitrosobenzol war quantitativ.

Beispiel 4

20,5 g Nitrosobenzol (0,191 Mol) wurden in einem 1-l-Dreihalskolben, versehen mit Tropftrichter, KPG-Rührer und Rückflusskühler, in 330 ml Chloroform bei Raumtemperatur gelöst und anschliessend die klare, grüne Lösung auf 0 bis 2°C herabgekühlt. Nun wurden im Verlauf von 5 min 60,5 g (0,382 Mol) kristalline Benzolsulfonsäure («zur Synthese» = 97%ig + 3% Wasser) portionsweise zugesetzt. Durch Aussenkühlung wurde dafür Sorge getragen, dass die Innentemperatur 25°C nicht überstieg. Da die Benzolsulfonsäure sich in Chloroform nur mässig löst, verläuft die Umsetzung heterogen und erst im Verlauf der Reaktion löst sich die Benzolsulfonsäure vollständig auf, da das entstehende Benzolsulfonsäuresalz des p-Nitroso-diphenylhydroxylamin gut chloroformlöslich ist. Nach 1 h war das Nitrosobenzol quantitativ umgesetzt und das Chloroform wurde nun unter Vakuum bei 10°C abdestilliert. Es hinterblieb eine zähe Masse, die neben überschüssiger Benzolsulfonsäure sowie dem Benzolsulfonsäuren Salz des p-Nitroso-diphenylhydroxylamin noch Spuren Chloroform enthielt. Dieses Gemisch wurde nun in 150 ml Methanol bei Raumtemperatur gelöst und die klare, dunkelrote Lösung unter kräftigem Rühren auf 500 ml Eiswasser gegossen. Es fiel sofort ein hellbrauner Niederschlag aus, der abfiltriert, mit Eiswasser neutral gewaschen und bei 40°C im Vakuum getrocknet wurde. Die Ausbeute betrug 19,8 g = 96,8% d. Th. Die Reinheitsbestimmung erfolgte neben der Elementaranalyse durch potentiometrische Titration mit NaOH zum Natriumsalz des Diphenylhydroxylamins.

Beispiel 5

5,1 g Nitrosobenzol (47,5 mMol) wurden in einem 50 ml-Zweihalskolben bei 0°C in 20 ml Methylenchlorid unter kräftigem Rühren mittels eines Magnetrührers suspendiert. Zu

dieser Suspension wurden innerhalb von 5 min 12,15 g (70,56 mMol) wasserfreie p-Toluolsulfonsäure (aus p-Toluolsulfonsäuremonohydrat durch Erhitzen auf 250°C/1 Torr hergestellt) als Lösung in 15 ml Methylenchlorid zugetropft, wobei die Innentemperatur auf 40°C anstieg. Nach beendeter Zugabe wurde noch ½ h bei Raumtemperatur gerührt, um die Reaktion zu vervollständigen. Die Aufarbeitung erfolgte durch Eindüsen in 30–40°C warmes Wasser unter Vakuum analog Beispiel 1. Es wurde, wie dort näher ausgeführt, filtriert, neutral gewaschen und im Vakuum bei 50°C getrocknet. Die Ausbeute an p-Nitroso-diphenylhydroxylamin betrug 4,78 g, das entspricht 93,8% d. Th.

Beispiel 6

5,007 g (46,75 mMol) Nitrosobenzol wurden analog Beispiel 5 in 30 ml Methylenchlorid gelöst und nach dem Abkühlen auf 2°C im Verlauf von 5 min tropfenweise mit 10,52 g (70,1 mMol) Trifluormethansulfonsäure (98%ig) versetzt. Die Reaktionstemperatur stieg dabei auf 45°C an. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch ½ h bei Raumtemperatur weitergerührt und anschliessend die dunkelrotbraune Aufschlammung, wie bereits im Beispiel 1 beschrieben, in warmes Wasser unter Vakuum eingedüst. Nach dem Neutralwaschen und Trocknen fielen 4,8 g (95% d. Th.) an p-Nitroso-diphenylhydroxylamin als hellbraunes Pulver an. Aus dem Filtrat konnten durch 5-stündige Extraktion mit Methylenchlorid weitere 0,3 g p-Nitroso-diphenylhydroxylamin als braunes Pulver isoliert werden, so dass bei 100%igem Umsatz eine quantitative Ausbeute erzielt wurde.

Beispiel 7

20,5 g (0,191 Mol) Nitrosobenzol wurden in 340 ml Chloroform gelöst und bei Raumtemperatur mit 54,7 g 70%iger Perchlorsäure (0,381 Mol) im Verlauf von 10 min unter kräftigem Rühren tropfenweise versetzt. Es bildeten sich schon bei der Zugabe der ersten Tropfen Perchlorsäure zwei Phasen, wobei eine hellrote Chloroformphase und eine dunkelrotbraune, wässrige, perchlorsaure Phase entstand. Für einen weitgehend quantitativen Umsatz ist deshalb eine intensive Vermischung notwendig. Diese wurde durch eine Stunde kräftigen Rührens bei 20°C erreicht. Nachdem kein Nitrosobenzol mehr nachgewiesen werden konnte, wurde das Chloroform im Vakuum abdestilliert und der dunkelrotbraune, zähe Rückstand in 100 ml Methanol gelöst. Es entstand dabei eine klare Lösung, die nun auf 500 ml Eiswasser gegossen wurde. Dabei fielen 17,2 g (=84% d. Th.) Nitroso-diphenylhydroxylamin als dunkelbraunes Pulver an. Eine Reinigung gelingt durch Überführung in das Na-Salz mit verdünnter Natronlauge und anschliessender Fällung mit verdünnten Mineralsäuren bei pH = 5–6.

Beispiel 8

5,33 g Nitrosobenzol (50 mMol) wurden in 37 g Nitrosobenzol gelöst, auf 10°C abgekühlt und anschliessend im Verlauf von 10 min mit 11,36 g (7,62 ml) Trifluoressigsäure versetzt. Die dunkelgrüne Lösung färbte sich bei Zugabe der Trifluoressigsäure rotbraun und die Temperatur stieg auf 30°C an. Nachdem noch 30 min bei Raumtemperatur weitergerührt worden war, wurde der Überschuss an Trifluoressigsäure bei Raumtemperatur im Vakuum abdestilliert. Dies gelang nur teilweise und es blieb ein zähes braunes Produkt zurück. Die Aufarbeitung erfolgte, wie bei Beispiel 7 beschrieben, indem der Sirup in Methanol gelöst und durch Eingiessen auf 100 ml Eiswasser das p-Nitroso-diphenylhydroxylamin ausgefällt wurde. Nach Neutralwaschen und Trocknen fielen 3,5 g (=65,6% d. Th.) p-Nitroso-diphenylhydroxylamin als braunes Pulver bei 96%igem Umsatz an Nitrosobenzol an.

Beispiel 9

60 ml Methansulfonsäure (98%ig, entsprechend 0,922 Mol) wurden in einen 100 ml Zweihalskolben vorgelegt und bei 20°C portionsweise mit 30,8 g (0,288 Mol) Nitrosobenzol versetzt. Wegen der starken Exothermie der Reaktion musste sehr stark gerührt werden und zusätzlich durch Aussenkühlung dafür gesorgt werden, dass die Innentemperatur nicht über 40°C anstieg. Nach 45 min war das gesamte Nitrosobenzol zugesetzt und es war eine tiefdunkelrote zähviskose Lösung entstanden. Es wurde zur Vervollständigung der Reaktion noch 1 h bei Raumtemperatur nachgerührt und anschliessend das p-Nitroso-diphenylhydroxylamin durch Eingiessen der Reaktionsmischung auf 1 l Eiswasser ausgefällt. Nach dem Neutralwaschen und Trocknen im Vakuum fielen 26,9 g (= 87,4% d. Th.) p-Nitroso-diphenylhydroxylamin als dunkelbraunes Pulver an. Aus dem wässrigen Filtrat konnten durch vierstündige Extraktion mit Methylenchlorid weitere 2,75 g (8,92%) isoliert werden, so dass die Gesamtausbeute an rohem p-Nitroso-diphenylhydroxylamin 96,4% d. Th. betrug.

Beispiel 10

In einem 100 ml Rundkolben wurden 50 ml Trifluoressigsäure (ca. 0,65 Mol) unter kräftigem Rühren auf 0°C gekühlt und im Verlauf von 15 min portionsweise mit 5,35 g (50 mMol) Nitrosobenzol versetzt. Die Dosierung des Nitrosobenzols war so bemessen, dass die Innentemperatur nicht über 18°C anstieg. Nach beendeter Zugabe wurde noch 20 min bei Raumtemperatur weitergerührt. Anschliessend wurde die überschüssige Trifluoressigsäure im Vakuum so weit wie möglich abgezogen und der zähviskose Rückstand mit 150 ml Eiswasser versetzt. Nach Filtration und Trocknung fiel ein dunkelbraunes Rohprodukt an, aus dem durch Umkristallisation aus Methylenchlorid 4,65 g (21,7 mMol = 87% d. Th.) p-Nitroso-diphenylhydroxylamin gewonnen werden konnte.

Beispiel 11

In einem 100 ml Rundkolben wurden 19,44 g (0,113 Mol) wasserfreie p-Toluolsulfonsäure zu einer klaren sirupösen Flüssigkeit aufgeschmolzen und in diese im Verlauf von 10 min portionsweise 3,405 g (31,8 mMol) Nitrosobenzol zugesetzt. Anschliessend wurde noch 1 h bei 45°C ausreagieren lassen. Danach wurde das zähflüssige Reaktionsgemisch unter kräftigem Rühren auf 200 ml Eiswasser gegossen. Es fiel sofort ein dunkelbrauner, feinkristalliner Niederschlag aus. Durch Umkristallisation aus Methylenchlorid konnten daraus 2,95 g = 86,7% d. Th. p-Nitroso-diphenylhydroxylamin gewonnen werden. Durch Extraktion des methansulfonsauren Filtrats mit Methylenchlorid konnten noch weitere 0,5 g an rohem p-Nitroso-diphenylhydroxylamin isoliert werden.

Beispiel 12

Analog Beispiel 9 wurden 8,9 g Methansulfonsäure (92 mMol) bei 20°C in einem 100 ml Rundkolben vorgelegt und unter kräftigem Rühren 3,08 g (28,75 mMol) Nitrosobenzol, gelöst in 20 ml Nitrobenzol portionsweise im Verlauf von 7 min zugesetzt, wobei die Reaktionstemperatur auf 35°C anstieg. Die klare, dunkelrote Lösung wurde analog Beispiel 9 aufgearbeitet und nach Umkristallisation fielen 2,93 g (95,1% d. Th.) p-Nitroso-diphenylhydroxylamin an.

Beispiel 13

19,7 g Nitrosobenzol (0,184 Mol) wurden in 300 ml 1.1.2.2.-Tetrachloräthan bei 15°C unter kräftigem Rühren gelöst und zur tiefgrünen Lösung anschliessend im Verlauf von 10 min 26,5 g (0,276 Mol) Methansulfonsäure zugetropft. Es ent-

stand sofort die tiefdunkelrote Farbe des methansulfonsauren Salzes. Die Reaktionstemperatur wurde durch Aussenkühlung unterhalb 20°C gehalten. Nachdem die gesamte Säure zugetropft worden war, wurde noch 1 h bei Raumtemperatur weitergerührt und anschliessend die tiefdunkelrote Lösung auf 500 ml Eiswasser unter kräftigem Rühren gegossen. Da eine schlechte Phasentrennung stattfand, wurde das Reaktionsgemisch mit jeweils 50 ml 10%iger Natronlauge fünfmal kräftig geschüttelt und die wässrig-alkalische Phase von der organischen Phase getrennt. Anschliessend wurde die alkalische wässrige, dunkelrotgefärbte Phase (Natriumsalz des p-Nitroso-diphenylhydroxylamins) mit verdünnter Salzsäure neutralisiert. Es fielen dabei 18,3 g (= 92,5% d. Th.) p-Nitroso-diphenylhydroxylamin als feines gelbes Pulver an.

Beispiel 14

In 50 ml Nitromethan wurden bei Raumtemperatur 6,3 g (59 mMol) Nitrosobenzol gelöst und anschliessend auf 10°C abgekühlt. Nun wurden im Verlauf von 5 min 11,3 g (118 mMol) Methansulfonsäure unter kräftigem Rühren und Aussenkühlung (Innentemperatur nicht über 22°C) zuge-
tropft. Die dunkelrotbraune Lösung wurde noch ½ h zur Nachreaktion bei Raumtemperatur gerührt und anschliessend mit 100 ml Eiswasser zersetzt und analog Beispiel 13 mit verd. Natronlauge mehrmals kräftig durchgeschüttelt. Die wässrig alkalische Phase wurde von der organischen Phase getrennt und nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure fielen 5,6 g (88,9% d. Th.) p-Nitroso-diphenylhydroxylamin als feines gelbes Pulver an.

Beispiel 15

In 100 ml 1.1.1-Trichloräthan, das auf 5°C gekühlt war, wurden 11,75 g (0,110 Mol) Nitrosobenzol unter kräftigem Rühren suspendiert. Anschliessend wurde im Verlauf von 35 min 11,6 g (120 mMol) Methansulfonsäure vorsichtig zugetropft, wobei die Innentemperatur 25°C nicht überstieg. Nach vollendeter Zugabe der Säure wurde noch 1 h zwecks Nachreaktion bei Raumtemperatur gerührt und anschliessend die dunkelrote Lösung in einem Rotationsverdampfer auf 50 ml Wasser von 50°C und vermindertem Druck eingedüst, wobei das p-Nitroso-diphenylhydroxylamin ausfiel und gleichzeitig das 1.1.1-Trichloräthan abgezogen wurde. Nach Filtration und Trocknung fielen 9,3 g (78,5% d. Th.) p-Nitroso-diphenylhydroxylamin in Form hellbrauner feiner Kristalle an.

Beispiel 16

In einem 250 ml Zweihalskolben, versehen mit KPG-Rührer und Tropftrichter, wurden 10,09 g (94,2 mMol) Nitrosobenzol in 150 ml 1.2-Dichloräthan bei Raumtemperatur suspendiert. Wegen der relativ geringen Löslichkeit des Nitrosobenzols in 1.2-Dichloräthan wurde die Umsetzung bei 50°C durchgeführt. Dazu wurde zunächst das Nitrosobenzol durch Erwärmen auf 60°C weitgehend in dem 1.2-Dichloräthan gelöst und anschliessend nach dem Abkühlen auf 30°C 13,58 g (0,141 Mol) Methansulfonsäure so schnell zugetropft, dass die Temperatur der Reaktionsmischung zwischen 45–55°C einpendelte. Da auch die Methansulfonsäure nur mässig in 1.2-Dichloräthan löslich ist, bilden sich zwei Phasen aus, und es ist für eine erfolgreiche Umsetzung unbedingt erforderlich, für eine sehr innige Durchmischung zu sorgen. Nach ca. 30 min war quantitativer Umsatz erreicht. Es hatten sich zwei dunkelrote Phasen ausgebildet. Die obere Phase enthielt die Hauptmenge des Lösungsmittels sowie einen Grossteil des Methansulfonsäure-Salzes. Die untere Phase enthielt eine geringe Menge p-Nitroso-diphenylhydroxylamin sowie den Hauptteil der Methansulfonsäure. Die Aufarbeitung erfolgte nun durch Eindüsen des

Reaktionsgemisches in warmes Wasser in einem Rotationsverdampfer, unter gleichzeitigem Abziehen des 1.2-Dichloräthan im Vakuum. Nach Filtration und Trocknung analog Beispiel 1 konnten auf diese Weise 9,66 g (95,7% d. Th.)

5 p-Nitroso-diphenylhydroxylamin in Form eines fein kristallinen braunen Pulvers gewonnen werden.

Beispiel 17

5,063 g (47,3 mMol) Nitrosobenzol wurden in 50 ml Methylenchlorid bei Raumtemperatur gelöst und mit 6,72 g (70 mMol) 98%iger Methansulfonsäure im Verlauf von 1 min versetzt. Die dunkelrote klare Lösung wurde zur Vervollständigung der Umsetzung noch 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschliessend durch Eindüsen in warmes Wasser bei Vakuum und Abziehen des Lösungsmittels aufgearbeitet. Dabei fielen 4,83 g (= 95,33% d. Th.) p-Nitroso-diphenylhydroxylamin durch Filtration an, und weitere 0,165 g konnten aus der mit Wasser auf 4 Gew.-% verdünnten Methansulfonsäure durch Extraktion mit Methylenchlorid gewonnen werden. Die Gesamtausbeute an p-Nitroso-diphenylhydroxylamin betrug 98,6% d. Th. Aus der verdünnten Methansulfonsäure wurde durch Abdestillation des Wassers (Endstufe: 130°C/11 Torr) wieder eine auf 98,9% aufkonzentrierte Methansulfonsäure hergestellt. Diese wurde ohne weitere Reini-
25 gung für einen nächsten Versuch unter sonst gleichen Bedingungen eingesetzt. Die Ausbeute an p-Nitroso-diphenylhydroxylamin betrug dann 95,4% d. Th. durch Filtration und 98,2% d. Th. insgesamt nach Filtration und Extraktion.

Bei einem erneuten Einsatz der dabei anfallenden wässrigen Methansulfonsäure durch Aufkonzentration auf 98% betrug die Gesamtausbeute an p-Nitroso-diphenylhydroxylamin 99% d. Th. Im weiteren Einsatz betrug die Gesamtausbeute 95%. Bei nochmaligem Einsatz 98,8% und schliesslich beim 6. Versuch 97,5% d. Th.

Beispiel 18

4,982 g 97%iges Nitrosotoluol (41,12 mMol) wurden in 20 ml Methylenchlorid bei Raumtemperatur gelöst und im Verlauf von 2 min 5,93 g 98%iger Methansulfonsäure (61,7 mMol = Mol-Verhältnis 1:1,5) versetzt. Es wurde noch ½ h bei Raumtemperatur weitergerührt und anschliessend die dunkelbraune klare Lösung unter Vakuum in Wasser von 30°C eingedüst, wobei gleichzeitig das Methylenchlorid abdestilliert wird. Durch Filtration konnten 4,85 g = 97% d. Th. N-(2-Methylphenyl)-N-(3-methyl-4-nitrosophenyl)-hydroxylamin in Form eines hellgelben Pulvers gewonnen werden.

Beispiel 19

5,0 g (40 mMol) m-Fluornitrosobenzol wurden in 15 ml Methylenchlorid (getrocknet über CaCl₂) bei Raumtemperatur gelöst und im Verlauf von 5 min mit 5,76 g (60 mMol) Methansulfonsäure versetzt, wobei durch Kühlung Sorge
55 getragen wurde, dass die Innentemperatur des Reaktionsgefässes 25°C nicht überstieg. Nachdem die gesamte Menge an Methansulfonsäure zugesetzt worden war, wurde noch 45 min bei Raumtemperatur zur Vervollständigung der Reaktion weitergerührt und anschliessend die dunkelrote Lösung
60 unter Vakuum in Wasser von 25°C eingedüst, wobei gleichzeitig das Methylenchlorid abdestillierte.

Durch Filtration konnten 1,82 g (72,5% d. Th.) an N-(3-Fluorphenyl)-N-(2-fluor-4-nitrosophenyl)-hydroxylamin als kanariengelbe Verbindung isoliert werden. Durch Lösen in Ca(OH)₂ und anschliessender Fällung des wasserlöslichen dunkelrot gefärbten Ca-Salzes mit verd. Schwefelsäure lässt sich die dimere Verbindung reinigen und schmilzt dann bei 131–133°C zu einer dunkelroten Flüssigkeit.

Beispiel 20

15,2 g (100 mMol) 2-Nitro-nitrosobenzol wurden zu 60 ml Methansulfonsäure (98%ig, entsprechend 0,922 Mol) bei 10°C portionsweise unter kräftigem Rühren zugegeben, wobei die Reaktionswärme durch Kühlung abgeführt wurde. Nach 15 min war die Zugabe der Nitrosoverbindung beendet und es wurde zur Vervollständigung der Reaktion noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt.

Die dunkelrote Lösung wurde danach auf 250 g Eis gegossen und der Niederschlag abfiltriert. Nach sorgfältigem Neutralwaschen mit Natriumbicarbonatlösung und ihre Trocknung konnten 10,2 g (Δ 67% d. Th.) einer braunen kristallinen Substanz isoliert werden, die durch Elementaranalyse, Titration (der N-O-H-Gruppe) und Spektren als N-(2-Nitro-phenyl)-N-(3-nitro-4-nitrosophenyl)-hydroxylamin charakterisiert wurde. Fp. 130–133°C (Zersetzung).

Beispiel 21

Analog Beispiel 22 wurde m-Nitro-nitrosobenzol in Methansulfonsäure umgesetzt (analoge Reaktionsbedingungen, gleiche Molmengen, gleiche Aufarbeitung).

Es konnten dabei 11,7 g (Δ 77% d. Th.) an N-(3-nitro-phenyl)-N-(2-nitro-4-nitrosophenyl)-hydroxylamin als hellbraune Verbindung – Fp. 135–140°C (Zersetzung) – gewonnen werden. Eine Reinigung erfolgte durch Lösen in 10%iger Natronlauge (bzw. 10%igem Na₂SO₃) und Füllen mit verd. Salzsäure.

Beispiel 22

8,2 g (50 mMol) 2-Nitroso-benzoesäuremethylester wurden in 50 ml Methylenchlorid gelöst und bei 0°C mit 7,2 g (75 mMol) Methansulfonsäure versetzt. Die grüne Lösung färbte sich bei Zugabe der Methansulfonsäure dunkelrot. Die Temperatur des Reaktionsgemisches überstieg während der gesamten Reaktionsdauer 10°C nicht. Nach 1 h wurde (wie in früheren Beispielen genau beschrieben) die Lösung in Vakuum auf Wasser eingedüst und dabei gleichzeitig das Methylenchlorid abgezogen. Es konnten durch Filtration 3,6 g (44% d. Th.) an N-(2-Carbomethoxyphenyl)-N-(3-carbomethoxy-4-nitrosophenyl)-hydroxylamin als beiges Pulver (Zersetzung ab 85°C) gewonnen werden, dessen Identität durch Elementaranalyse, Titration und Spektren (NMR, UV, IR) gesichert wurde.

Ein weiterer Teil der Verbindung lässt sich aus dem rotge-

färbten wässrig-sauren Filtrat gewinnen (Neutralisation und Extraktion mit Methylenchlorid). Die Verbindung lässt sich ebenfalls durch Umfällen mit Ca(OH)₂ und verd. HCl reinigen.

Beispiel 23

In 50 ml Methylenchlorid wurden bei 10°C 5,0 g 97%iges p-Nitrosotoluol (41,2 mMol) und 4,75 g (44 mMol) Nitrosobenzol gelöst. Das Gemisch wurde anschliessend mit 12,7 g (132 mMol) Methansulfonsäure von 0°C unter kräftigem Rühren innerhalb von 5 min versetzt.

Nach erfolgter Zugabe wurde das tiefrot gefärbte Reaktionsgemisch noch 10 min bei Raumtemperatur gerührt und anschliessend in Vakuum in Wasser von 20°C eingedüst, wobei das Methylenchlorid verdampfte und gleichzeitig ein gelb-brauner Niederschlag ausfiel.

Nach der Filtration wurde das Produkt in einer Calciumhydroxidlösung gelöst, durch Filtration von etwas unlöslichem, teerartigem Material getrennt und dann durch Zugabe von verdünnter Mineralsäure (bis pH = 2) gefällt.

Es fielen dabei 7,36 g (= 75% d. Th.) eines gelb-grün gefärbten Produktgemisches aus N-(4-Nitrosophenyl)-N-phenylhydroxylamin und N-(4-tolyl)-N-(4-nitrosophenyl)-hydroxylamins an.

Beispiel 24

Eine 1,5 molare Lösung an Nitrosobenzol in Methylenchlorid von 10°C wurde über eine Mischdüse mit Methansulfonsäure von 5°C innig vermischt, wobei die Methansulfonsäure in einer solchen Geschwindigkeit zudosiert wurde, dass sich ein Molverhältnis von Nitrosobenzol:Methansulfonsäure = 1:1,5 einstellte. Die Reaktionsmischung wurde dann in eine Rohrschlange gepumpt, die mit Eis/Kochsalzmischung von aussen gekühlt war, und deren Länge so bemessen war, dass beginnend von dem Zusammentreffen der Reaktionspartner in der Mischdüse bis zum Austreten des Reaktionsproduktes aus der Rohrschlange insgesamt 45 sek. vergingen. Von der Reaktionsschlange aus wurde das Reaktionsgemisch direkt in eine Vorlage aus 20°C warmem Wasser im Vakuum eindosiert. Das Lösungsmittel verdampfte dabei, und gleichzeitig fiel das gewünschte Dimere als gelbes Pulver an.

Diese Versuchsanordnung wurde kontinuierlich betrieben und ergab eine Ausbeute an Dimeren von 96–98%, bezogen auf das eingesetzte Nitrosobenzol.