

# Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

77. Jahrg. Nr. 2. — Abteilung B (Abhandlungen), S. 73—140. — 15. März

## 17. Friedrich Asinger:

### Über die Zusammensetzung der Nitrierungsprodukte der höhermolekularen aliphatischen Kohlenwasserstoffe\*).

[Aus d. Hauptlaborat. der Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H., Leuna-Werke.]  
(Eingegangen am 27. Juli 1943.)

Während die direkte Nitrierung der unter Normalverhältnissen gasförmigen Kohlenwasserstoffe einschließlich der Pentane hauptsächlich durch die grundlegenden Arbeiten von H. B. Hass und seinen Mitarbeitern<sup>1)</sup> zu einem technischen Verfahren der Gasphasenitrierung<sup>2)</sup> ausgestaltet werden konnte, war bis vor kurzer Zeit die Nitrierung der höhermolekularen aliphatischen Kohlenwasserstoffe vom Typus des Dodecans oder Hexadecans nur umständlich zu bewerkstelligen.

Die Möglichkeit der Nitrierung der höhermolekularen Kohlenwasserstoffe beschränkte sich bisher im allgemeinen auf die von Konowalow<sup>3)</sup> bzw. Worstall<sup>4)</sup> angegebenen, verhältnismäßig schwierigen oder wenig ergiebigen Arbeitsweisen.

Vor kurzer Zeit berichtete Ch. Grundmann<sup>5)</sup> über ein Verfahren zur Nitrierung von höhermolekularen Paraffinkohlenwasserstoffen, welches darin besteht, daß man in die flüssigen Kohlenwasserstoffe bei Temperaturen zwischen 150° und 200° dampfförmige überhitzte Salpetersäure in fein verteilter Form eingast. Es werden dabei in sehr einfacher, glatter Weise, bei nur geringem Abbau des Kohlenwasserstoffmoleküls zu Fettsäuren, die entsprechenden Nitroverbindungen gebildet. Durch Anwendung eines Kohlenwasserstoffüberschusses kann, wie dies bei allen derartigen Substitutionsprozessen der Fall ist, die Bildung von Di- und Polysubstitutionsprodukten weitgehend vermieden werden.

\*) Anm. d. Redaktion: Diese Arbeit erscheint mit dem Einverständnis des Verfassers zusammen mit der nachfolgenden Abhandlung von Ch. Grundmann und daher erst in diesem Heft.

<sup>1)</sup> H. B. Hass u. Mitarbeiter, Ind. engin. Chem. **28**, 339 [1936]; **30**, 67 [1938]; **31**, 648 [1939]; **33**, 1138 [1941]; vergl. auch R. F. McCleary u. Ed. F. Degering, Ind. engin. Chem. **30**, 64 [1938]; Stevens, Journ. Amer. chem. Soc. **62**, 2885 [1940].

<sup>2)</sup> Amer. Pat. 2071122 (C. **1937** II, 1445); 2164774 (C. **1939** II, 4087).

<sup>3)</sup> Konowalow, B. **26**, 878 [1893]; **28**, 1852 [1895]; **29**, 2199 [1896]; s. a. Markownikow, B. **32**, 1441, 1445 [1899]; **35**, 1584 [1902].

<sup>4)</sup> Worstall, Amer. chem. Journ. **20**, 202 [1898].

<sup>5)</sup> Ch. Grundmann, Chemie **56**, 159 [1943]; Öl u. Kohle **39**, 356 [1943]; Franz. Pat. 874721 (C. **1943** I, 677).

Grundmann gibt an, daß die Mononitrierungsprodukte der höhermolekularen Kohlenwasserstoffe zum größten Teil aus dem 2-Substitutionsprodukt bestehen, d. h. daß die Nitrogruppe bei den geradkettigen aliphatischen Kohlenwasserstoffen bevorzugt in die Methylengruppe neben der Methylgruppe eintritt.

Dieses Verhalten der Nitrogruppe steht im auffallenden Gegensatz zu den Substitutionsregelmäßigkeiten, z. B. bei der Halogenierung der gleichen Kohlenwasserstoffe, bei der, wie früher gezeigt werden konnte<sup>6)</sup>, eine weitgehend statistische Verteilung der Substituenten über den ganzen Molekülbereich eintritt, so daß z. B. bei der Chlorierung von *n*-Dodecan ein äquimolares Gemisch aller theoretisch möglichen isomeren Monochloride gebildet wird.

Nur die Substitution in der Methylgruppe ist dabei prozentual geringer als in den Methylengruppen, also die Reaktionsfähigkeit des primär gebundenen Wasserstoffatoms herabgesetzt. Da das Verhältnis der relativen Reaktionsgeschwindigkeit von primärem zu sekundärem Wasserstoffatom, wie bei der Chlorierung<sup>7)</sup> und Sulfochlorierung<sup>8)</sup> der unter Normalverhältnissen gasförmigen Kohlenwasserstoffe festgestellt werden konnte, etwa 1:3.25 beträgt, so entstehen bei der Chlorierung von *n*-Dodecan etwa 8.5 Mol-% endständiges Chlorid, während je 18.3 Mol-% Chlor am C-Atom 2, 3, 4, 5 und 6 gebunden sind.

Auch bei den Nitrierungsprodukten der niedermolekularen aliphatischen Kohlenwasserstoffe entstehen nach Hass und Mitarbeitern immer alle theoretisch möglichen Isomeren.

Hass, Hodge und Vanderbilt<sup>9)</sup> erhielten bei der Gasphasenitrierung von Propan etwa gleiche Teile 1- und 2-Nitro-propan, während unter denselben Bedingungen aus *n*-Butan etwa  $\frac{1}{3}$  1-Nitro-butan und  $\frac{2}{3}$  2-Nitro-butan entstanden, ohne Berücksichtigung der bei diesem Prozeß immer stattfindenden Bildung von Abbauprodukten in Form von Nitroderivaten der niedriger molekularen Kohlenwasserstoffe.

Das Verhältnis, in dem die einzelnen Propan- und *n*-Butan-Derivate zueinander entstanden sind, ist etwa gleich dem, welches sich bei der Chlorierung der gleichen Kohlenwasserstoffe in der Gasphase bei 300° oder bei der Sulfochlorierung bei 25° in Tetrachlorkohlenstofflösung einstellt.

Daß aber bei der Gasphasenitrierung die Reaktionstemperatur von sehr ausschlaggebender Bedeutung für das Verhältnis der Isomeren zueinander sein kann, und zwar sowohl wegen der Veränderung der relativen Reaktionsgeschwindigkeit der einzelnen Wasserstoffatomtypen mit der Temperatur als auch vor allem wegen der verschiedenen thermischen Instabilität der einzelnen isomeren Mononitroprodukte, beweist das Beispiel des Isobutans, aus dem bei der Gasphasenitrierung bei 420° etwa 90% 1-Nitro-2-methylpropan und 10% 2-Nitro-2-methylpropan gebildet werden, während bei 150° fast ausschließlich 2-Nitro-2-methylpropan entsteht<sup>9)</sup>.

Das tertiäre Nitroprodukt ist eben beträchtlich instabiler und unterliegt bevorzugt der Pyrolyse, wie ja überhaupt die gleichzeitige Bildung der Nitro-

<sup>6)</sup> Vergl. F. Asinger, B. **75**, 668 [1942].

<sup>7)</sup> H. B. Hass, E. T. McBee u. P. Weber, Ind. engin. Chem. **27**, 1192 [1935]; **28**, 333 [1936]; H. B. Hass, E. T. McBee u. L. F. Hatsch, Ind. engin. Chem. **29**, 1337 [1937].

<sup>8)</sup> F. Asinger u. F. Ebeneder, B. **75**, 347 [1942].

<sup>9)</sup> Ind. engin. Chem. **28**, 339 [1936].

produkte mit kleinerer C-Zahl mit steigender Temperatur und steigender C-Zahl des Ausgangskohlenwasserstoffs zunimmt.

Der erste einfach gebaute Kohlenwasserstoff, bei dem zuerst eine bevorzugte oder ausschließliche Substitution in 2-Stellung hätte festgestellt werden können, ist das *n*-Pentan. Bei der Gasphasenitrierung desselben bei 400° wurde von Hass und Patterson<sup>10)</sup> gezeigt, daß, neben der unvermeidlichen Bildung von Nitroprodukten niedrigmolekularer Kohlenwasserstoffe, alle 3 isomeren Mononitropentane zu etwa gleichen Prozentsätzen entstehen. Ebenso bilden sich nach Seigle und Hass<sup>11)</sup> bei der Nitrierung von Isopentan alle 4 theoretisch möglichen isomeren Mononitropentane, die je nach der Reaktionstemperatur in einem verschiedenen Verhältnis zueinander gebildet werden, da hier wieder die thermische Stabilität der einzelnen Isomeren verschieden ist.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen über die Zusammensetzung der Nitrierungsprodukte der höhermolekularen aliphatischen Kohlenwasserstoffe zeigen, daß auch bei der Nitrierung der höhermolekularen geradkettigen Paraffinkohlenwasserstoffe unter den im folgenden beschriebenen Bedingungen die gleichen Regelmäßigkeiten bestehen wie bei der Halogenierung, d. h., daß alle theoretisch möglichen sekundären Mononitrosubstitutionsprodukte in etwa äquimolarem Verhältnis entstehen, daß also keine begünstigte Substitution am C-Atom 2 stattfindet.

Zur Ortsbestimmung der Nitrogruppe in dem durch direkte Nitrierung von *n*-Dodecan gewonnenen Mononitrododecan führt Grundmann den Nitrokörper, der ja fast ausschließlich aus sekundären Nitroverbindungen besteht, in ein Keton über, welches die Ketogruppe am gleichen C-Atom trägt, an dem vorher die Nitrogruppe stand.

Für diese Ketonbildung wendet Grundmann drei Verfahren an, nämlich die Oxydation mit Wasserstoffperoxyd im alkalischen Medium, bei der die Ketone in über 90-proz. Ausbeute entstehen, die reduktive Spaltung in saurer Lösung, wobei zunächst Reduktion zum Oxim eintritt, das im sauren Medium größtenteils zum Keton aufgespalten wird, und ferner die Spaltung des Pseudonitrols mit geringen Mengen konz. Schwefelsäure, bei der Keton und Stickoxyd entstehen. Versuchsangaben und Hinweise über die Ketonausbeuten bei den beiden letzten Verfahren liegen nicht vor.

Aus den auf diese Weise gewonnenen Ketonen konnte Grundmann mit 65-proz. Ausbeute ein Semicarbazon vom Schmelzpunkt 123–124° gewinnen, das sich mit dem Semicarbazon des Dodecanons-(2) identisch erwies. Auch das 2.4-Dinitro-phenylhydrazon des Dodecanons-(2) konnte sofort schmelzpunktrein erhalten werden (Schmp. 80–81°).

Auf Grund dieser Ergebnisse ist Grundmann der Auffassung, daß auch der nicht erfaßte Rest des Ketons kein Isomeregemisch darstellt, da sonst die Einheitlichkeit, mit der das Semicarbazon bzw. das 2.4-Dinitro-phenylhydrazon erhalten wurde, schwer verständlich wäre.

Grundmann nimmt zur Erklärung seiner Versuchsergebnisse an, daß im Gegensatz zur Halogenierung bzw. zur Gasphasenitrierung nach Hass unter seinen Arbeitsbedingungen (Nitrierung mit überhitztem Salpetersäuredampf bei etwa 180°) ein anderer Substitutions- bzw. Reaktionsmechanismus vorliegt.

Es liegt kein zwingender Grund vor, bei der Gasphasenitrierung nach Hass bei 380–400°, bei der alle theoretisch möglichen Isomeren entstehen, grundsätzlich

<sup>10)</sup> Ind. engin. Chem. 80, 67 [1938].

<sup>11)</sup> Ind. engin. Chem. 81, 648 [1939].

andere Substitutionsverhältnisse anzunehmen als bei 180—200° im flüssigen System, da doch bei der Gasphasechlorierung von *n*-Butan bei 450° und bei der Chlorierung im kondensierten System bei 20° in Tetrachlorkohlenstofflösung die einzelnen isomeren Monochloride fast im gleichen Verhältnis gebildet werden<sup>7) 12)</sup>.

Grundmann führt noch den Konstitutionsbeweis Konowalows<sup>13)</sup> für das Mononitrierungsprodukt des *n*-Hexans an, welches als ein 2-Nitro-hexan erkannt wurde. Dieser Beweis ist jedoch nicht stichhaltig. Konowalow konnte durch Reduktion des fraglichen Nitrohexans mit Zinkstaub und Eisessig ein Hexylamin erhalten, welches sich identisch mit einem auf anderem Wege synthetisch hergestellten 2-Amino-hexan erwies<sup>14)</sup>. Die einschlägige Literatur lehrt aber, daß das synthetische 2-Amino-hexan aus einem aus Mannit und Jodwasserstoffsäure hergestellten Hexyljodid mit Hilfe von alkoholischem Ammoniak bei 100° gewonnen wurde<sup>15)</sup>.

Zur damaligen Zeit galt dieses Hexyljodid als 2-Jod-hexan und seine Einheitlichkeit war nicht in Frage gestellt. Später wurde jedoch dieses Jodid von Michael und Hartmann als ein Gemisch aus etwa gleichen Teilen 2- und 3-Jod-hexan erkannt<sup>16)</sup>.

Folglich muß auch das synthetisch hergestellte Amin aus einem Gemisch von 2- und 3-Amino-hexan bestanden haben. Da Konowalow das Amin aus Nitrohexan mit dem obigen Amin als identisch erkannte, spricht dieser Befund eher für eine Bestätigung der Auffassung vom Vorliegen eines Gemisches zweier isomerer Nitrohexane.

Zur Aufklärung der Substitutionsverhältnisse bei der Nitrierung der höhermolekularen aliphatischen Kohlenwasserstoffe führten wir wie Grundmann das Mononitroprodukt in ein Ketoprodukt über. Dies gelang fast quantitativ durch Ozonisation des Alkalisalzes der Aciform der Nitroverbindung<sup>17)</sup> (97—98% Ausbeute).

Das so erhaltene Produkt gab nach Reinigung durch Destillation, bei der es mit 95-proz. Ausbeute als farblose Flüssigkeit erhalten wurde, mit Semicarbazidhydrochlorid je nach der Konzentration der Umsetzungslösung 15—45% d. Th. eines Semicarbazons, welches je nach der Ausbeute verschieden rein war und bei 80—90° oder 90—100° oder höher aber unscharf schmolz und erst nach mehrmaliger Krystallisation den Schmelzpunkt des reinen Dodecanon-(2)-semicarbazons zeigte. Die Ausbeute an reinem Produkt war nie größer als 10%.

Die Mutterlauge der Umsetzungsreaktion gab, je nach der vorherigen Ausbeute an festem Semicarbazon, beim Versetzen mit Wasser ein Öl oder, wenn vorher mit Eis gekühlt wurde, eine butterartige Abscheidung mit den typischen Eigenschaften eines Stoffgemisches.

<sup>12)</sup> Andererseits tritt auch bei der Paraffinoxydation ein ähnlich statistischer Angriff auf das Molekül der höhermolekularen Kohlenwasserstoffe ein wie bei der Halogenierung, obwohl beide Reaktionen wahrscheinlich einem ganz anderen Mechanismus ihren Ablauf verdanken; vergl. F. Asinger, B. **75**, 672 [1942]; G. Wietzel, Fette und Seifen **46**, 24 [1939].

<sup>13)</sup> B. **26** IV (Ref.), 878 [1893].

<sup>14)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences **114**, 26 [1892] (C. **1892** I, 278).

<sup>15)</sup> Jahn, Monatsh. Chem. **3**, 170 [1882]; B. **15**, 1288 [1882].

<sup>16)</sup> B. **40**, 140 [1906]; vergl. a. Journ. prakt. Chem. [2] **60**, 422 [1899]; Richter-Anschütz, Chemie d. Kohlenstoffverbindungen, 12. Aufl. [1928], Bd. I, S. 750.

<sup>17)</sup> Ob es dabei zuerst zu einer regelrechten Anlagerung von Ozon an eine angenommene Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung in der Aciform kommt, welches Anlagerungsprodukt in der wäßrigen Lösung sofort unter Ketonbildung zerfällt, oder ob das Ozon nur als energisches Oxydationsmittel wirkt, ähnlich Permanganat (vergl. Nametkin u. Posduyakowa, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **45**, 1420 [1913] (C. **1914** I, 758) oder Wasserstoffperoxyd, werden Versuche an geeigneten Modellen, die bereits im Gange sind, noch klarstellen.

Die Darstellung eines kristallisierten 2,4-Dinitro-phenylhydrazons aus dem Ketoprodukt gelang uns nicht.

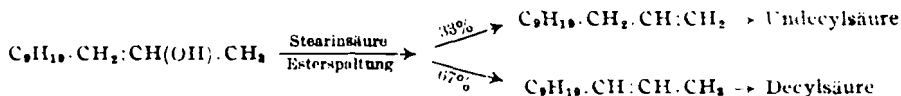
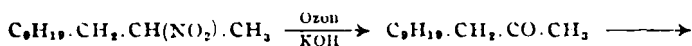
Aus einem von uns synthetisch hergestellten reinen Dodecanon-(2) konnten wir dagegen nach genau derselben Arbeitsweise mit 93-proz. Ausbeute sofort schmelzpunktrees (124°) Semicarbazon und mit 94-proz. Ausbeute schmelzpunktrees (81°) 2,4-Dinitro-phenylhydrazon erhalten.

Reines Dodecanon-(2) schmilzt bei +20°<sup>18)</sup>. Dagegen schmolz das Ketongemisch aus der Ozonisation bei -9° bis -10°.

Zur Aufklärung seiner Zusammensetzung reduzierten wir das Ketongemisch quantitativ zum Gemisch der sekundären Alkohole, führten diese durch Dehydratisierung mittels Stearinsäure ohne Verschiebung der Doppelbindung in ein Gemisch von Dodecylenen über, deren Mischungsverhältnis durch Ozonisation und Überführung in Carbonsäurebruchstücke wie üblich festgestellt wurde<sup>19)</sup>.

Die Dehydratisierung der sekundären Alkohole geht, wie kürzlich gezeigt werden konnte, nach bestimmten Gesetzmäßigkeiten vor sich<sup>20)</sup>. Sie liefert bei solchen sekundären Alkoholen, bei denen das die Hydroxylgruppe tragende C-Atom zwei Methylengruppen benachbart ist, äquimolare Gemenge der beiden theoretisch möglichen Olefine. Ist hingegen das die Hydroxylgruppe tragende C-Atom einerseits von einer Methylengruppe, andererseits von einer Methylgruppe umgeben, so tritt die Bildung des endständigen Olefins zu etwa 1/3, die des innenständigen Olefins zu etwa 2/3 ein.

Die oxydative Ozonolyse der nach dem eben geschilderten Verfahren aus Mononitrododecan gewonnenen Olefine sollte bei Vorliegen von 2-Nitrododecan in der Hauptsache Decyl- und Undecylsäure ergeben.



Tatsächlich wurde aber ein praktisch äquimolares Gemisch sämtlicher wasserunlöslichen Säuren von 6—10 Kohlenstoffatomen erhalten. Nur die Undecylsäure entstand mit geringerer Ausbeute, was darauf zurückzuführen ist, daß das sekundäre Dodecanol-(2) bei der Dehydratisierung bevorzugt Dodecen-(2) bildet<sup>21)</sup>. Aus diesem Grunde muß auch die Ausbeute an Decylsäure etwas größer sein als die der anderen Säuren.

Da die einzelnen Säuren in etwa äquimolarem Verhältnis vorhanden waren, müssen dies auch die Olefine, Alkohole, Ketone bzw. die sekundären Nitroprodukte gewesen sein.

<sup>18)</sup> Vergl. R. H. Pickard u. J. Kenyon, Journ. chem. Soc. London **99**, 57 [1911]; P. Ceuterick, Bull. Soc. chim. Belg. **45**, 545 [1936].

<sup>19)</sup> F. Asinger, B. **75**, 668 [1942]; F. Asinger u. H. Eckoldt, B. **76**, 585 [1943].

<sup>20)</sup> F. Asinger u. H. Eckoldt, B. **76**, 585 [1943].

<sup>21)</sup> Andererseits ist das an sich in geringerer Menge vorhandene 1-Nitrododecan bei der Ozonisation über das Dodecanal-(1) zum größten Teil in Laurinsäure übergegangen und somit ausgeschieden.

Mithin entsteht auch bei der Nitrierung der geradkettigen höhermolekularen aliphatischen Kohlenwasserstoffe unter den angegebenen Bedingungen ein etwa äquimolares Gemisch sämtlicher theoretisch möglichen isomeren sekundären Mononitroprodukte, während die Substitution am Molekülende wieder prozentual geringer ist.

Die Verhältnisse bei der Nitrierung der längerkettigen aliphatischen Kohlenwasserstoffe unterscheiden sich also nach den vorliegenden Versuchsergebnissen grundsätzlich keineswegs von den bei der Halogenierung ermittelten statistischen Substitutionsregelmäßigkeiten, und es tritt keine bevorzugte oder gar ausschließliche Substitution am C-Atom 2 ein.

Da wir ursprünglich glaubten, daß sich die andersgearteten Befunde Grundmanns vielleicht mit Hilfe neuerer, von uns gewonnener Erkenntnisse erklären ließen, haben wir das Dodecanon aus dem Mononitrododecan auf den 3 verschiedenen von ihm angegebenen Wegen hergestellt, ohne daß uns allerdings die Versuchsunterlagen Grundmanns im einzelnen zur Verfügung standen.

Vor einiger Zeit konnte festgestellt werden, daß sich das 2-Brom-Substitutionsprodukt des Hexadecans bei der doppelten Umsetzung mit Cyclohexylamin im homogenen System vor den anderen möglichen isomeren sekundären Hexadecylbromiden, die untereinander praktisch gleich schnell reagieren, durch eine gesteigerte Reaktionsfähigkeit auszeichnet<sup>18)</sup>.

Unter der Annahme, daß dieses Verhalten auch die Nitroderivate zeigen, wäre es denkbar, daß bei der Umwandlung dieser in Ketone, nach einem der 3 von Grundmann angegebenen Verfahren, das 2-Nitro-dodecan bevorzugt, vielleicht quantitativ reagiert und so in dem Gemisch der erhaltenen Ketone das Dodecanon-(2) je nach Ausbeute an Gesamtketongemisch einen mehr oder minder größeren Prozentsatz einnimmt.

Besonders bei der Reduktion der Nitroverbindung, z. B. mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung, bestünde, einen nicht quantitativen Verlauf der Gesamtreaktion vorausgesetzt, die Möglichkeit einer Anreicherung an Dodecanon-(2), weil hier sowohl die Reduktion zum Oxim, als besonders die Spaltung des Oxims zum Keton beim 2-Nitro-Substitutionsprodukt rascher vor sich gehen könnte.

Andererseits gelingt es mit Hilfe von Ozon, die sekundären Nitroverbindungen quantitativ in die entsprechenden Ketone überzuführen, so daß in diesem Falle eine selektive Anreicherung an 2-Isomeren nicht stattfinden kann.

Bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure wurden aus der Nitroverbindung 81% d. Th. an reinem farblosen Keton vom Schmp.  $-11^{\circ}$  erhalten, bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd, die von uns nur einmal durchgeführt wurde, konnten wir mit 82-proz. Roh-Ausbeute ein bei  $-11.5^{\circ}$  schmelzendes und aus der Nitro-Nitroso-Verbindung mit 80-proz. Roh-Ausbeute ein bei  $-10^{\circ}$  schmelzendes Keton gewinnen.

Alle Ketone zeigten gegenüber Semicarbazid die gleichen Eigentümlichkeiten wie das durch Ozonisation hergestellte Produkt, so daß eine bevorzugte Reaktion in Richtung der 2-Nitro-Verbindung bei unseren Versuchen nicht angenommen werden kann.

#### Beschreibung der Versuche.

*n*-Dodecan: *n*-Dodecanol, Sdp.<sub>4,6</sub> 123—124<sup>o</sup>, Schmp. 25<sup>o</sup>, wurde durch Hochdruckreduktion bei 300<sup>o</sup> und 230 Atm. über einem sulfidischen Kata-

lysator in *n*-Dodecan übergeführt und dieses nach Abtrennung des Reaktionswassers mit Hilfe einer Jantzen-Kolonnen rektifiziert. Sdp.<sub>6,4</sub> 83—84°.  $d_{20}$  0.751, Schmp. —11.5°.

Nitrierung: 1500 ccm = 1130 g *n*-Dodecan wurden auf die im Franz. Pat. 874721, Beispiel 1, angegebene Weise in 3 Ansätzen zu je 500 ccm bei 170° nitriert. Die Aufarbeitung der 3 Ansätze geschah gemeinsam und anders als in dem Patent beschrieben ist.

Insgesamt 1270 g Nitrierungsprodukt wurden mit 4 l 50-proz. Methanol, in welchem 300 g Ätzkali gelöst waren, 30 Min. bei Zimmertemp. geführt. Nach Abtrennen des Neutralöls wurde die wäbr. methanol. Schicht mehrmals mit je 300 ccm Pentan ausgeschüttelt. Es wurden insgesamt 490 g Neutralöl erhalten.

In die wäbr.-methanol. Lösung wurde Kohlensäure bis zur Sättigung eingeleitet, wonach die ausgeschiedenen 600 g Nitroverbindungen in Pentan aufgenommen wurden. Nach dem Ansäuern der bicarbonatalkalischen Lösung wurden 42 g Fettsäuren isoliert, die noch einen beträchtlichen Stickstoffgehalt aufwiesen.

Die Nitroverbindungen wurden im Vak. bei 2.7 mm rektifiziert und von 120—132° (Hauptübergang 131—132°) 440 g Mononitroverbindungen erhalten.

$C_{11}H_{21}O_2N$  (215): Ber. C 66.9, H 11.7, N 6.5. Gef. C 66.75, H 11.8, N 6.38.

Die höhernitrierten Produkte befinden sich im Rückstand der Destillation.

Überführung der Nitroverbindung in das Keton: Je 100 g Mononitrododecan in einem Gemisch aus 250 ccm 15-proz. Kalilauge und 150 ccm Methanol lösen und bei —3 bis —5° ozonisieren. Sollte trotz der Anwesenheit des Methanols noch Schäumen eintreten, setzt man von Zeit zu Zeit etwas reines Pentan zu.

Unter den angegebenen Arbeitsbedingungen wird aus dem Methanol kein Formaldehyd gebildet. Das Gegenteil wäre unerwünscht, da die Nitroverbindung im alkalischen Medium sich sofort mit Formaldehyd zu einem Nitroalkohol kondensieren würde.

Das Reaktionsprodukt wird in Pentan aufgenommen und die Pentanlösung mit etwas Schwefliger Säure längere Zeit geschüttelt. Ausb. 83.9 g, d. s. 97.5% d. Th.; Ketonzahl 306, 300, 306, ber. 305. Das Ketongemisch siedet bei 100—102°/3.5 mm, bei 94—96°/2.2 mm und stellt eine farblose Flüssigkeit von charakteristischem Geruch dar. Schmp. —9.5° bis —10°.  $n_D^{20}$  1.4320;  $d_{20}$  0.8457.

$C_{11}H_{14}O$  (184). Ber. C 78.18, H 13.13. Gef. C 78.20, H 13.18.

Alle Versuche<sup>23)</sup>, aus dem Keton mit guten Ausbeuten ein Semicarbazon mit dem Schmp. des Dodecanon-(2)-semicarbazons zu isolieren, scheiterten auch beim Arbeiten mit größeren Ansätzen (10 g). Auch unter Zuhilfenahme von Pyridin konnten keine besseren Ergebnisse erzielt werden.

Aus 1.12 g Semicarbazidhydrochlorid, 1.36 g Natriumacetat · 3H<sub>2</sub>O und 1.84 g Keton, so viel Wasser und Alkohol, daß in der Hitze eben Lösung eingetreten ist, wurden 1.07 g Semicarbazon vom Schmp. 74—76° erhalten, d. s. 44% d. Theorie.

<sup>23)</sup> Ein Großteil dieser Versuche wurde im hiesigen Laboratorium von Hrn. Dr. Eckoldt mit etwa den gleichen negativen Ergebnissen wiederholt durchgeführt.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon:  $\frac{1}{100}$  Mol Keton wurde zu der kochenden Lösung von  $\frac{1}{100}$  Mol 2,4-Dinitro-phenylhydrazin und 3 g konz. Salzsäure in 30 ccm Alkohol gegeben. Nach dem Erkalten schied sich ein Öl aus, welches beim Einstellen in Eis fest wurde, sich aber bei Zimmertemp. wieder verflüchtigte.

Reduktion des Ketongemisches zum Gemisch der sekundären Alkohole: 155 g Ketongemisch wurden mit 300 ccm Cyclohexan verdünnt und mit 25 ccm eines Kobaltkatalysators<sup>18)</sup> in einem Edeltstahlautoklaven, der vorher mit Kohlensäure gespült wurde, unter 50 Atm. auf 190° aufgeheizt. Der Druck wurde hierauf auf 200 Atm. erhöht und 2 Stdn. bei diesen Bedingungen belassen. Der Alkohol wurde sodann bei 1.9 mm rektifiziert. Sdp.<sub>1.9</sub> 107—109°, Sdp.<sub>3.6</sub> 111°. Ausb. 143 g, d. s. 92.5% d. Theorie. Schmp. —8.5°;  $d_{20}$  0.8262;  $n_D^{20}$  1.4400.

Dehydratisierung<sup>19)</sup>: 138 g Alkoholgemisch wurden unter Rühren bei 100° in 235 g Stearoylchlorid eingetropt und nachher die Temperatur 30 Min. auf 150° gehalten. Sodann wurde bei 80° Methanol im Überschuß zugegeben, um die Reste des Säurechlorids zu verestern und nach Durchblasen von Stickstoff der Kolbeninhalt bei 600 mm langsam auf 320° erhitzt. Die Esterspaltung beginnt bereits bei 290° Innentemperatur. Nach der Destillation des Rohanfalles wurden 118.9 g Dodecen-Gemisch vom Sdp.<sub>1.6</sub> 62—63°, Sdp.<sub>2.2</sub> 67° erhalten, d. s. 95.5% d. Theorie;  $d_{20}$  0.760;  $n_D^{20}$  1.4328.

Ozonisation<sup>23)</sup>: 100 g Dodecen-Gemisch wurden in 200 ccm mit Schwefelsäure gereinigtem Pentan gelöst und bei —5° 7 Stdn. ozonisiert.

Das Ozonid wurde in eine 95° heiße Suspension von 300 g Silberoxyd in 1200 ccm 5-proz. Natronlauge eintropfen gelassen und über Nacht geführt. Hierauf wurde mit 600 g konz. Salpetersäure (61-proz.) versetzt und wie üblich aufgearbeitet.

Nach Abtrennung des Unverseifbaren erhielt man 3.7 g Öl, d. s. 3.7% d. Th., und 86.5 g wasserunlösliche Säuren, S. Z. 371.

Bei der Rektifikation des Säuregemisches, wobei dieses in 21 schmale Fraktionen zerlegt wurde, ergab sich folgende Verteilung der einzelnen Säuren in Mol.-%:

C <sub>4</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub>
16.2	19.1	19.4	18.2	20.2	6.9

wobei bei der Berechnung der Undecylsäure die Säurezahl des Destillationsrückstandes berücksichtigt wurde.

Der gesamte Versuch, ausgehend vom Dodecan einschließlich Nitrierung, Keton- und Alkoholherstellung, wurde mit einem größeren Ansatz wiederholt.

Bei der Ozonisation des Olefins wurden aus 150 g Ausgangsprodukt 126 g wasserunlösliche Säuren, S. Z. 376, und 10 g Öl, d. s. 6.7% d. Th., erhalten.

Die Verteilung der Säuren zeigte nach Berechnung der einzelnen Bestandteile aus 38 Fraktionen das gleiche Bild wie früher.

Herstellung des Ketongemisches durch Oxydation der Mononitroverbindung mit Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung: 50 g Mononitrododecan wurden in der Wärme unter Schütteln in 100 ccm 25-proz. Kalilauge gelöst und nach Zugabe von weiteren 150 ccm Wasser bei 70° langsam innerhalb von 2 Stdn. mit 50 g 30-proz. Wasserstoffperoxyd versetzt.

<sup>23)</sup> Vergl. F. Asinger, B. 75, 656, 668, 1247 [1942].



Sodann wurde mit Schwefelsäure angesäuert, das Öl in Pentan aufgenommen und zur Entfernung von Fettsäure und Nitrododecan mit alkohol. Kalilauge geschüttelt. Ausb. an Rohketon 35.1 g. Bei der Destillation von 29.5 g desselben gingen 20.1 g bei 86—87°/1 mm über, d. s. etwa 56% d. Theorie. Das Keton war etwas gelb und wurde durch Schütteln mit Ferrosulfat und Schwefliger Säure fast farblos. Ketonzahl gef. 299, ber. 305. Schmp. —11.5°;  $n_D^{20}$  1.4330.

Aus 1.84 g Keton wurden unter den vorher beschriebenen Bedingungen nach längerem Stehenlassen 1.1 g Semicarbazon vom Schmp. 74—80° erhalten, d. s. 45% d. Theorie. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol 0.7 g, Schmp. 95—100°, d. s. 29% d. Theorie. Nochmalige Krystallisation aus Alkohol lieferte 0.24 g vom Schmp. 116—117°, d. s. 10.4% d. Theorie. Aus Essigester 0.15 g vom Schmp. 123—124°, d. s. 6.2% d. Theorie.

Herstellung des Ketongemisches durch Reduktion der Nitroverbindung mit Zinnchlorür<sup>\*)</sup>: 30 g Mononitrododecan wurden in 100 ccm 10-proz. Kalilauge und 70 ccm Methanol gelöst und diese Lösung langsam bei Zimmertemp. in eine Auflösung von 45 g Zinnchlorür in 200 ccm konz. Salzsäure unter Rühren eingetropft und sodann noch 2 Stdn. auf 80 bis 90° erhitzt.

Das Öl wurde in Pentan aufgenommen, 3-mal mit je 50 ccm konz. Salzsäure geschüttelt und mit Wasser gewaschen. Die erhaltenen 21.6 g Öl wurden zur Entfernung von noch etwa vorhandenen Nitroverbindungen mit methylalkohol. Kalilauge versetzt und nach längerem Schütteln nach Zugabe von Wasser in Pentan aufgenommen. Ausb. 20.8 g Keton vom Sdp.<sub>0.8</sub> 82°. Schmp. —11°;  $n_D^{20}$  1.4322. Ausb. 81% d. Theorie.

Aus 2 g Keton konnten unter den früher angegebenen Bedingungen 0.84 g Semicarbazon vom Schmp. 89—90° erhalten werden, d. s. 35% d. Theorie.

Herstellung des Ketongemisches aus der Nitro-Nitrosoverbindung mittels konz. Schwefelsäure: 50 g Nitrododecan wurden in einem Gemisch aus 100 ccm 25-proz. Kalilauge und 100 ccm Methanol gelöst und mit einer Lösung von 17 g Natriumnitrit in 50 ccm Wasser versetzt.

Diese Lösung wurde bei +5° unter Rühren innerhalb von 2 Stdn. in 460 g 15-proz. Schwefelsäure gegeben und dann noch 30 Min. gerührt.

Nach Ausschütteln mit Pentan wurden 55.5 g eines blauen Öls erhalten, d. s. 98% d. Theorie.

In 52.5 g dieses Öls wurden unter Rühren langsam 20 g konz. Schwefelsäure eingetropft, wobei schon nach kurzer Zeit lebhafte Gasentwicklung unter Entfärbung des Öls eintritt. Hierauf wurde, nach Beendigung der Gasentbindung, mit Wasser verdünnt und das Öl in Pentan aufgenommen. Ausb. 45 g. Nach Behandeln mit alkohol. Kalilauge, wie oben, erhielt man 33.8 g Rohketon. Bei der Destillation von 29.4 g desselben bei 1.2 mm erhielt man bei 88° (Hauptübergang) 17 g Ketongemisch vom Schmp. —10°;  $n_D^{20}$  1.4321; Ketonzahl gef. 296, ber. 305, d. s. 45% d. Theorie.

Von 95—140° erhielt man 9.3 g vom Schmp. unter —25°. Dieses Produkt wurde nicht weiter untersucht.

2 g Keton gaben wie früher 0.5 g Semicarbazon; Schmp. 94—101°, d. s. 20.7% d. Theorie.

<sup>\*)</sup> Konowalow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **80**, 960 [1898] (C. **1899** I, 597).

*n*-Dodecanon-(2): Die Darstellung dieses Ketons wurde analog der des Hexadecanons-(2)<sup>1)</sup> aus Undecansäurenitril und Methylbromid nach Grignard durchgeführt. Sdp.<sub>3,5</sub> 101°; Schmp. 20.5°;  $n_D^{20}$  1.4330.

$C_{12}H_{24}O$  (184). Ber. C 78.18, H 13.13. Gef. C 78.24, H 13.07.

Semicarbazon: Aus 1.84 g Keton wie früher insgesamt 2.25 g, d. s. 93 % d. Theorie. Schmp. 124°.

$C_{13}H_{27}ON_3$  (241.3). Ber. N 17.41. Gef. N 17.22.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Aus 1.84 g Keton wie früher 3.4 g, d. s. 94 % d. Theorie. Schmp. 81°.

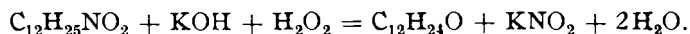
## 18. Christoph Grundmann: Zur Kenntnis der Nitrierung höhermolekularer Paraffinkohlenwasserstoffe.

[Aus d. Forschungslaborat. der Henkel-Gruppe, Rodleben\*].  
(Eingegangen am 12. November 1943.)

Vor einiger Zeit habe ich ein neues Verfahren zur Nitrierung höhermolekularer aliphatischer Kohlenwasserstoffe beschrieben<sup>1)</sup>. Leitet man durch den auf Reaktionstemperatur (etwa 150—200°) vorgeheizten flüssigen Kohlenwasserstoff dampfförmige, überhitzte Salpetersäure in feinverteilter Form, so werden in überraschend glatter Reaktion Nitroparaffine gebildet, während oxydative Prozesse ganz in den Hintergrund treten. Führt man die Nitrierung so, daß noch erhebliche Anteile des Kohlenwasserstoffes unangegriffen bleiben, so gelingt es auch in weitaus überwiegender Menge Mononitroparaffine zu erhalten.

Die Konstitution der so erhaltenen Mononitroparaffine wurde damals am Beispiel der Nitrododecane näher untersucht. Es konnte zunächst festgestellt werden, daß primäres Nitrododecan nur in ganz untergeordneten Mengen (<3%) in dem Produkt enthalten ist, die Hauptmenge besteht aus sekundären Nitrododecanen.

Um aus dem offenbar vorliegenden Gemisch einzelne Individuen als kristallisierte Derivate abtrennen zu können, unterwarfen wir es in alkalischer Lösung einer Oxydation mit Wasserstoffperoxyd, wobei aus den Nitrokohlenwasserstoffen die entsprechenden Ketone entstehen, die die Ketogruppe an demselben C-Atom tragen, wie vorher die Nitrogruppe. Die Oxydation verläuft nach der Gleichung



Aus dem so erhaltenen  $C_{12}$ -Keton konnte in guter Ausbeute ein einheitliches kristallisiertes Semicarbazon isoliert werden, das sich als identisch mit einem auf anderem Wege erhaltenen Dodecanon-(2)-semicarbazon erwies.

Auf Grund der erhaltenen Ausbeuten an Semicarbazon zogen wir damals den Schluß, daß das Gemisch der Nitrododecane zu mindestens 65 % aus

\*) Leiter: Dir. Dr. W. Hentrich.

<sup>1)</sup> Chemie 56, 165 [1943].