

n-Dodecanon-(2): Die Darstellung dieses Ketons wurde analog der des Hexadecanons-(2)¹⁾ aus Undecansäurenitril und Methylbromid nach Grignard durchgeführt. Sdp._{3,5} 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°.

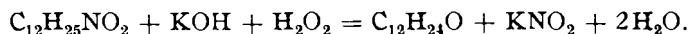
18. Christoph Grundmann: Zur Kenntnis der Nitrierung höhermolekularer Paraffinkohlenwasserstoffe.

[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 beschrieben¹⁾. 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.

¹⁾ Chemie 56, 165 [1943].

2-Nitro-dodecan besteht, und daß demzufolge die Nitrierung von Paraffinkohlenwasserstoffen überwiegend in 2-Stellung erfolgt, sich also wesentlich von dem Verhalten bei der Halogenierung²⁾ unterscheidet.

In der voranstehenden Mitteilung hat F. Asinger³⁾ unsere Befunde über die Konstitution der Nitrododecane nachgeprüft und nicht bestätigen können. Er hat dann den Abbau der Nitrododecane nach einem neuen Verfahren durchgeführt, wobei der Beweis erbracht werden konnte, daß in dem Gemisch sämtliche möglichen, 5 isomeren, sekundären Nitrododecane praktisch gleich häufig vorhanden sind. Hiernach verläuft die Nitrierung von Paraffinkohlenwasserstoffen ebenso wie die Halogenierung „regellos“, d. h. es entstehen entsprechend den statistischen Gesetzen sämtliche möglichen Substitutionsprodukte⁴⁾.

Zur Aufklärung der zwischen unseren Befunden vorhandenen Widersprüche haben wir die Oxydation der Nitroparaffine mit Wasserstoffperoxyd eingehend untersucht und festgestellt, daß die Reaktion nur annähernd nach der oben gegebenen Gleichung verläuft. Zur völligen Oxydation des Nitrododecans braucht man in jedem Falle mehr Oxydationsmittel (und mehr Alkali) als die Theorie erfordert. Der Mehrverbrauch an Wasserstoffperoxyd ist einesteils bedingt durch eine weitergehende Oxydation des Nitrits zu Nitrat, ferner wird auch das Lösungsmittel (Methanol oder Äthanol) angegriffen. Hierbei entstehen intermediär Aldehyde, die sich in der alkalischen Lösung mit den Nitroparaffinen kondensieren und so zu einer Verfälschung der Ergebnisse führen könnten, doch haben wir uns durch Kontrollversuche davon überzeugt, daß auch in Abwesenheit organischer Lösungsmittel die gleichen Ergebnisse erzielt werden. Schließlich wird Wasserstoffperoxyd noch durch einen allerdings untergeordnet eintretenden Abbau der Ketone verbraucht. Durch alle erwähnten Nebenreaktionen werden im Endeffekt saure Produkte gebildet, die für den Mehrverbrauch an Alkali verantwortlich sind.

Praktisch verbraucht 1 Mol. Nitrododecan zur völligen Oxydation zum Keton etwa 4 Mol. H_2O_2 in Gegenwart von 2—3 Mol. Alkali. Das unter diesen Bedingungen erhaltene Keton liefert etwa dieselben Mengen an Rohsemicarbazon und seinem Dodecanon-(2)-semicarbazon, wie sie von Asinger²⁾ erhalten worden sind.

Oxydiert man aber mit einem Unterschuß an Oxydationsmittel und isoliert aus dem erhaltenen Gemisch von Keton und unangegriffenem Nitroparaffin das erstere als Semicarbazon, so erhält man Dodecanon-(2)-semicarbazon in um so besseren Ausbeuten, je weniger weit man die Oxydation durchgeführt hat. Es ergibt sich also die überraschende Tatsache, daß die Oxydation der sekundären Nitrododecane selektiv verläuft, und daß offenbar das 2-Nitro-dodecan bevorzugt angegriffen wird. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen einer Untersuchung von F. Asinger u. H. Eckoldt⁵⁾ über die relative Reaktionsgeschwindigkeit von höheren Alkylhalogeniden mit Aminen. Abgesehen vom Verhalten des

²⁾ F. Asinger, B. **75**, 668 [1942].

³⁾ B. **76**, 73 [1943].

⁴⁾ Hrn. Dr. Asinger bin ich für die freundliche Mitteilung seiner Befunde zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

⁵⁾ B. **76**, 579 [1943].

primären Halogenids, das hier nicht weiter interessiert, wurde gefunden, daß von sämtlichen möglichen sekundären Hexadecylbromiden das 2-Bromhexadecan am schnellsten mit Cyclohexylamin reagiert. Vielleicht ist in geradkettigen gesättigten Kohlenwasserstoffen allgemein der Substituent in 2-Stellung reaktionsfähiger als die in allen anderen innenständigen Stellungen.

Unsere früheren Ergebnisse waren dadurch bedingt, daß wir zur quantitativen Bestimmung des Gehalts an Semicarbazon stets die ersten Ketonfraktionen heranzogen, die bei partieller Oxydation der Nitrododecan anfielen. Wir überzeugten uns damals, daß aus dem noch unveränderten Nitrododecan ebenfalls in guter Ausbeute Dodecanon erhalten wird, stellten aber hierbei nur qualitativ fest, daß auch aus diesen Fraktionen Dodecanon-(2)-semicarbazon als einziges definiertes Produkt erhalten wird.

Hr. E. Beyer danke ich für ihre Unterstützung bei der Durchführung der Versuche.

Beschreibung der Versuche.

21.5 g Nitrododecan¹⁾ (= 0.1 Mol, Sdp.₂ 127—132°) werden mit 120 ccm 10-proz. methanol. Kalilauge (0.2 Mol) gelöst. Unter Rühren gibt man 12 g 30-proz. Wasserstoffperoxyd (0.1 Mol) allmählich zu, wobei die Temp. auf etwa 40° steigt. Man rührt 1 Stde. bei 40—50° und gibt dann allmählich weitere 36 g 30-proz. Wasserstoffperoxyd in 4—6 Stdn. zu, wobei man schließlich auf 60—70° erwärmt. Nach dem Erkalten wird mit 300 ccm Wasser verdünnt und das abgeschiedene Öl mit Petroläther aufgenommen. Die obere Schicht wird 2-mal mit Wasser gewaschen, über CaCl₂ getrocknet und auf dem Dampfbad das Lösungsmittel abdestilliert, wobei 15.4 g Rohketon als blaßgelbliches Öl hinterbleiben. COZ (Carbonylzahl) 271. Durch Destillation im Vak. erhält man daraus 14 g Dodecanon vom Sdp.₁ 83—87°. COZ 298. 5.0 g Keton wurden in 20 ccm Methanol gelöst und mit einer Lösung von 5 g Semicarbazidhydrochlorid und 5 g Natriumacetat in 20 ccm Wasser unter häufigem Umschütteln ½ Stde. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach 24 Stdn. saugt man ab, wäscht mit Wasser und streicht auf Ton. Ausb. 1.20 g Semicarbazon, Schmp. 112—114° nach Sintern ab 105°. Nach 1-maligem Umkrystallisieren liegen 0.75 g vom Schmp. 122—123.5° (korr.) vor. Mischschmp. mit Dodecanon-(2)-semicarbazon⁶⁾ 123—124° (korr.). Ausb. an Rohsemicarbazon 18.3% d. Theorie.

Oxydiert man, wie oben beschrieben, 21.5 g Nitrododecan, in der ber. Menge 10-proz. methanol. Kalilauge (56 ccm) gelöst, mit 1 Mol Wasserstoffperoxyd, so erhält man 18.5 g eines Rohprodukts, das aus einem Gemisch von Dodecanon und unangegriffenem Nitrododecan besteht (COZ 107, N 4.99, 4.79%). Aus beiden Werten berechnet sich in guter Übereinstimmung ein Ketongehalt von 35%.

In gleicher Weise wie schon oben behandelt liefert dieses Rohketon ein Semicarbazon vom Schmp. 116—118° nach Sintern ab 114.5° in einer Ausb. von 43.7% d. Th. auf die COZ berechnet.

Führte man die Oxydation mit 2 Mol. H₂O₂ durch, so wurde unter ähnlichen Bedingungen ein Rohprodukt mit einer COZ 141 erhalten, entsprechend einem Ketongehalt von 46%. Hieraus wurde ein Semicarbazon vom Schmp. 115—118.5° in einer Ausb. von 27.1% d. Th. auf die COZ berechnet erhalten.

Alle Rohsemicarbazone lieferten bereits nach 1-maligem Umkrystallisieren aus etwa der 10-fachen Menge Methanol schmelzpunktreines Dodecanon-(2)-semicarbazon, im Mittel 80% des Rohprodukts.

⁶⁾ R. H. Pickard u. J. Kenyon, Journ. chem. Soc. London **99**, 57 [1911].