

6-Hydroxy-3-methyl-5-phenyl-1.2.4-triazin (IV): 2.3 g 3.6-Dimethyl-5-phenyl-1.2.4-triazin wurden mit 25 ccm 10-proz. Natronlauge unter Rückfluß gekocht und mit einer Lösung von 8 g Kaliumpermanganat in 100 ccm Wasser in kleinen Anteilen versetzt. Nach etwa 20 Min. war die Reaktion beendet. Nach der Trennung vom Mangandioxydhydrat wurde das Filtrat ausgeäthert und dann angesäuert. Der Niederschlag, der überwiegend aus Benzoesäure bestand, wurde nach dem Absaugen so oft mit Äther gewaschen, bis die gesamte Benzoesäure herausgelöst war. Das zurückbleibende IV wurde aus Wasser oder Alkohol umkristallisiert und bildet farblose Nadeln vom Schmp. 253° (Zers.). Ausb. 0.2 g (9% d. Th.).

$C_{10}H_9ON_3$  (187.2) Ber. C 64.12 H 4.76 N 22.64 Gef. C 64.10 H 4.90 N 22.58

FRIEDRICH ASINGER, GERHARD GEISELER und PAUL LAUE<sup>1)</sup>

Über die Abhängigkeit der Reaktionsfähigkeit funktioneller Gruppen in Paraffinkohlenwasserstoffen von ihrer Stellung in der Molekel, VI<sup>2)</sup>

### ÜBER DIE REAKTIONSFÄHIGKEIT DER CARBONYLGRUPPE UND ÜBER DIE LÖSLICHKEIT DER SEMICARBAZONE IN ABHÄNGIGKEIT VON DER STELLUNG DER CARBONYLGRUPPE, ZUGLEICH EIN BEITRAG ZUM SUBSTITUTIONSPROBLEM BEI DEN PARAFFINKOHLLENWASSERSTOFFEN

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Halle und der Organischen Abteilung der Leuna-Werke

(Eingegangen am 27. Dezember 1956)

Es wird über die Reaktionsfähigkeit der vier isomeren *n*-Octanocarbonylverbindungen berichtet. Die relative Reaktionsgeschwindigkeit bei der Umsetzung mit Hydroxylamin verhält sich für Octanon-(2), -(3) und -(4) wie 6:2.2:1 und entsprechend mit Semicarbazid wie 4:1.2:1. Bei der Oxydation mit Benzopersäure nach BAEYER-VILLIGER wurden keine merklichen Unterschiede zwischen den isomeren Ketonen festgestellt. In allen drei untersuchten Fällen unterscheidet sich das Octanal in seiner Reaktionsfähigkeit grundsätzlich von den Ketonen. Aus der Untersuchung der Löslichkeit der Semicarbazone in verschiedenen Lösungsmitteln hat sich ergeben, daß das 2-Isomere im Vergleich zu den übrigen in allen verwendeten Lösungsmitteln die geringste Löslichkeit aufweist. Sie unterscheidet sich für einige Lösungsmittel sogar um mehr als eine Zehnerpotenz. Diese Erkenntnisse sind wichtig für die Aufklärung der Gesetzmäßigkeiten bei Substitutionsreaktionen an höhermolekularen Kohlenwasserstoffen, z. B. bei der Nitrierung und Paraffinoxydation (Hydroperoxylierung).

Die vorliegende Arbeit hatte zum Ziel, die Abhängigkeit der Reaktionsfähigkeit der Ketogruppe in den *n*-Octanonen von ihrer Stellung in der Molekel kennenzulernen.

<sup>1)</sup> P. LAUE, Diplomarbeit Univ. Halle, 1956.

<sup>2)</sup> V. Mittel.: F. ASINGER, G. GEISELER und M. HOPPE, Chem. Ber. 90, 114 [1957].

Außerdem sollte die Löslichkeit der isomeren *n*-Octanon-semicarbazone bestimmt werden.

Untersuchungen über die Abhängigkeit der Umsetzungsgeschwindigkeit sowohl geradkettiger und verzweigter aliphatischer als auch aliphatisch-aromatischer Ketone von der Stellung der Ketogruppe und von der Struktur der Alkylreste sind schon mehrfach durchgeführt worden<sup>3)</sup>. Jedoch umfassen sie selten alle theoretisch möglichen isomeren Ketone, und in den Fällen, wo es geschah, sind sie nur von qualitativem Wert.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Geschwindigkeit der Reaktion des Octanals und der drei theoretisch möglichen Octanone mit Hydroxylamin, Semicarbazid und Benzopersäure unter vergleichenden Bedingungen gemessen.

Die Herstellung des Octanals und der Octanone erfolgte nach bekannten Methoden. Besonderes Augenmerk wurde auf die Reinigung der Ketone gerichtet. Sie geschah durch Überführung in die Oxime, Feindestillation, Hydrolyse der Oxim-Reinfraktion mit verdünnter heißer Schwefelsäure, Isolierung des Ketons durch Wasserdampfdestillation und anschließende Rektifikation unter vermindertem Druck. Das Octanal wurde über die Hydrogensulfitverbindung gereinigt. Tab. 1 zeigt die physikalischen Daten des Octanals und der einzelnen Octanone sowie ihrer Oxime und Semicarbazone.

Tab. 1.

Physikalische Daten des Octanals und der Octanone sowie der Oxime und Semicarbazone

	Octanal	Octanon-(2)	Octanon-(3)	Octanon-(4)
<i>Carbonylverbindung:</i> Sdp. °C	43/4 Torr	42/4 Torr	41/4 Torr	42/5 Torr
$d^{20}$	0.8231	0.8183	0.8202	0.8177
$n_D^{20}$	1.4192	1.4154	1.4152	1.4138
Erstarr.-Pkt. °C	-21.5	-18	-18.5	-29
<i>Oxim:</i> Sdp. °C	[Schmp. 60°]	101/4 Torr	92/5 Torr	92/4 Torr
$n_D^{20}$	—	1.4512	1.4517	1.4504
<i>Semicarbazon:</i> Schmp. °C	101	122	117.5	97
$d^{20}$	1.067	1.076	1.070	1.053

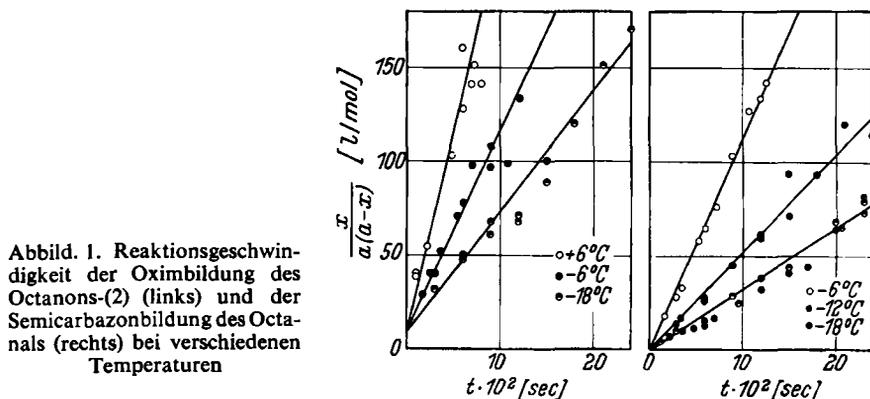
## OXIM- BZW. SEMICARBAZONBILDUNG

Für die Geschwindigkeitsmessungen der Oximbildung wurde die von E. C. SURATT, J. R. PROFFITT und C. T. LESTER beschriebene Methode herangezogen<sup>4)</sup>. Sie wurde auch auf die Messung der Geschwindigkeit der Semicarbazonbildung ausgedehnt und brachte ausgezeichnete Ergebnisse. Die erwähnten Autoren arbeiteten in wasserfreiem Medium unter Verwendung einer methanolischen Pufferlösung von 2 Mol Pyridin und 0.5 Mol Pyridin-hydrochlorid im Liter. Auf diese Weise ist es möglich,

<sup>3)</sup> Vgl. z. B. A. MICHAEL, Ber. dtsh. chem. Ges. 34, 4038 [1901]; J. prakt. Chem. [2] 60, 349 [1899]; J. Amer. chem. Soc. 41, 393 [1919]; P. PETRENKO-KRITSCHENKO, J. prakt. Chem. [2] 61, 434 [1900]; Ber. dtsh. chem. Ges. 34, 1702 [1901], 39, 1452 [1906]; Liebigs Ann. Chem. 341, 150 [1905]; A. STEWART, J. chem. Soc. [London] 87, 185, 410 [1905]; A. ÖLANDER, Z. physik. Chem. 129, 1 [1927]; F. H. WESTHEIMER, J. Amer. chem. Soc. 56, 1962 [1934]; L. RUZICKA und J. B. BUIJS, Helv. chim. Acta 15, 8 [1932]; M. S. KHARASCH und J. H. COOPER, J. org. Chemistry 10, 46 [1945].

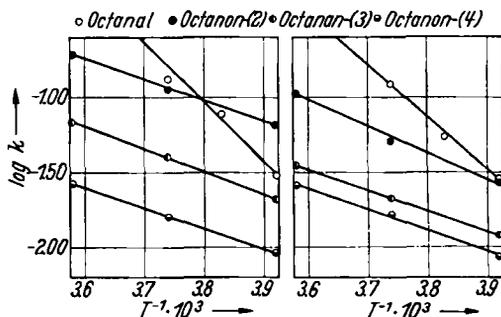
<sup>4)</sup> J. Amer. chem. Soc. 72, 1561 [1950]; M. J. CRAFT und C. T. LESTER, ebenda 73, 1127 [1951]; M. J. CRAFT, B. F. LANDRUM, E. C. SURATT und C. T. LESTER, ebenda 73, 4462 [1951].

die Oximbildung im schwach sauren Gebiet irreversibel verlaufen zu lassen und den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, die Anlagerung des Hydroxylamins bzw. des Semicarbazids an die CO-Gruppe, als Reaktion 2. Ordnung messend zu verfolgen. Die Wasserabspaltung aus den Anlagerungsprodukten unter Bildung des Oxims bzw. Semicarbazons verläuft nach den Untersuchungen von J. B. CONANT und P. D. BARTLETT sehr schnell<sup>5)</sup>. Die Umsetzungen erfolgen bei Zimmertemperatur mit großer Geschwindigkeit. Daher wurde zur Erzielung ausreichend genauer Meßergebnisse im Temperaturbereich von  $-18$  bis  $+6^\circ$  gearbeitet. Außerdem war es notwendig, stark verdünnte Lösungen zu verwenden. Bei allen Messungen betrug die Anfangskonzentration der Reaktanten jeweils  $0.025$  Mol/l. Der Reaktionsverlauf wurde jodometrisch durch die Abnahme der Hydroxylamin- bzw. Semicarbazid-Konzentration verfolgt.



Abbild. 1. Reaktionsgeschwindigkeit der Oximbildung des Octanons-(2) (links) und der Semicarbazonbildung des Octanals (rechts) bei verschiedenen Temperaturen

In Abbild. 1 sind einige Meßergebnisse graphisch dargestellt. Wie man sieht, ergeben sich durch Auftragen von  $\frac{x}{a(a-x)}$  gegen  $t$  im gesamten Temperaturbereich gerade Linien, woraus hervorgeht, daß der Reaktionsablauf nach der 2. Ordnung erfolgt. Die für alle Isomeren durch Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelten Geschwindigkeitskonstanten sind in Tab. 2 zusammengestellt.



Abbild. 2. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Oxim- (links) und der Semicarbazonbildung (rechts)

Abbild. 2 zeigt, daß die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in beiden Fällen der ARRHENIUSSCHEN Gleichung folgt. Die nach der

<sup>5)</sup> J. Amer. chem. Soc. 54, 2881 [1932].

Methode der kleinsten Quadrate ermittelten Parameter  $E$  und  $\log_{10}A$  vermitteln die Tabellen 4 und 5. In der letzten Spalte sind die mit Hilfe dieser Größen nach der EYRINGschen Gleichung<sup>6)</sup>

$$k = e \frac{kT}{h} e^{\Delta S/R} e^{-E/RT}$$

errechneten Aktivierungsentropien aufgeführt.

Tab. 2. Geschwindigkeitskonstanten der Oxoverbindungen bei der Reaktion mit Hydroxylamin (a) und Semicarbazid (b)

Verbindung	Temp. °C	10 <sup>3</sup> · k (l · Mol <sup>-1</sup> · Sek. <sup>-1</sup> )	
		a	b
Octanal	-18	29.8 ± 1.8	28.2 ± 0.7
	-12	76.9 ± 3.9	53.5 ± 3.1
	-6	131 ± 15	118.8 ± 2.5
Octanon-(2)	-18	64.2 ± 3.6	26.5 ± 1.4
	-6	111 ± 14	49.6 ± 2.2
	+6	189 ± 19	103.5 ± 2.0
Octanon-(3)	-18	21.5 ± 1.2	11.8 ± 0.3
	-6	39.9 ± 1.9	20.9 ± 0.6
	+6	67.1 ± 2.3	34.6 ± 1.6
Octanon-(4)	-18	9.1 ± 0.4	8.5 ± 0.2
	-6	15.8 ± 1.4	16.3 ± 0.5
	+6	30.2 ± 2.9	25.8 ± 0.7

Tab. 3. Aktivierungsenergien und -entropien für die Oxim- und Semicarbazidbildung der Oxooctane

Oxoverbindung	$E$ (kcal)	$\log_{10}A$	$\Delta S$	$E$ (kcal)	$\log_{10}A$	$\Delta S$
	Oximbildung			Semicarbazidbildung		
Octanal	18.17	14.07	3.8	16.24	12.37	-3.9
Octanon-(2)	6.35	4.25	-41.1	8.24	5.47	-35.5
Octanon-(3)	6.56	3.96	-42.2	6.37	3.53	-44.3
Octanon-(4)	6.87	3.84	-42.9	6.47	3.49	-44.5

Die Zahlenwerte lassen erkennen, daß sowohl bei der Oxim- als auch bei der Semicarbazidbildung ein erheblicher Unterschied zwischen dem Octanal und den Ketonen besteht, daß sich aber letztere, abgesehen von einer deutlichen Differenzierung in den numerischen Werten, untereinander ähnlich verhalten. Die Aktivierungsenergien liegen für den Aldehyd ganz erheblich höher als für die Ketone, aber auch die Häufigkeitsfaktoren sind maßgeblich mit verantwortlich für dieses unterschiedliche Verhalten. Daraus ergeben sich für die Reaktion des Octanals positive oder kleine negative Aktivierungsentropien. Sie lassen darauf schließen, daß durch das Lösungsmittel keine nennenswerten Einflüsse auf den Reaktionsablauf ausgeübt werden. Ein völlig andersartiges Verhalten geht aus den Aktivierungsentropien der Ketonreaktionen hervor. Ihre außerordentlich hohen negativen Werte deuten darauf hin, daß die Gegenwart des Lösungsmittels sicher entscheidend mitwirkt. Jedoch reichen die vorliegenden Ergebnisse nicht aus, um eine klare Entscheidung zu treffen.

<sup>6)</sup> S. GLASTONE, K. J. LAIDLER und H. EYRING, The theory of rate processes, McGraw-Hill Book Company, New York [1941], S. 199.

## BAEYER-VILLIGER-REAKTION MIT BENZOPERSÄURE ALS OXYDATIONSMITTEL

Etwas anders als bei der Oxim- bzw. Semicarbazonbildung liegen die Verhältnisse bei der Oxydation der isomeren Carbonylverbindungen. Aussichtsreich für Geschwindigkeitsmessungen erschien die BAEYER-VILLIGER-Reaktion mit Benzopersäure in Chloroform nach einer Arbeitsweise, wie sie von S. L. FRIESS<sup>7)</sup> beschrieben worden ist. Nach diesen Untersuchungen ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Bruttoreaktion die säurekatalysierte Anlagerung der Persäure an das Keton unter Bildung eines Peroxyds, das sehr instabil ist und sofort zerfällt. Als Endprodukt entstehen Benzoesäure und ein Ester mit gleicher C-Zahl wie das Keton. Die Oxydation verläuft daher nach einem Zeitgesetz 2. Ordnung. Orientierende Versuche ergaben, daß bei der Bestimmung der Oxydationsgeschwindigkeit des Octanals der Eigenzerfall der Persäure vernachlässigt werden kann, jedoch im Falle der Ketone bei der Auswertung berücksichtigt werden muß. Werden die Konzentrationen der Benzopersäure und der Carbonylverbindungen zur Zeit  $t$  mit  $c_a$  und  $c_b$  bezeichnet, so gelten die Geschwindigkeitsgleichungen

$$-\frac{dc_a}{dt} = k_2 c_a c_b + k_1 c_a \quad (1) \qquad -\frac{dc_b}{dt} = k_2 c_a c_b \quad (2)$$

$k_1$  ist die Geschwindigkeitskonstante des monomolekularen Zerfalls der Persäure und  $k_2$  die Geschwindigkeitskonstante der bimolekularen Anlagerungsreaktion.

Wird Gl. (1) durch Gl. (2) dividiert, so ergibt sich

$$\frac{dc_a}{dc_b} = \frac{k_1}{k_2 c_b} + 1 \quad (3) \qquad \text{oder} \quad dc_a = \frac{k_1}{k_2} \frac{dc_b}{c_b} + dc_b. \quad (3a)$$

Nach Integration und unter Berücksichtigung, daß zur Zeit  $t = 0$   $c_a = c_b = c_{a_0}$  ist, folgt

$$k_2 = \frac{k_1}{c_b - c_a} \ln \frac{c_{a_0}}{c_b}. \quad (4)$$

$k_1$  konnte ohne Schwierigkeit mit ausreichender Genauigkeit aus dem Eigenzerfall der Benzopersäure ermittelt werden. Die Ergebnisse der Geschwindigkeitsmessungen zeigt Tab. 4.

Tab. 4. Eigenzerfall der Benzopersäure in Chloroform

Temperatur (°C)	20	30	40
$k_1 \cdot 10^6$ (Sek. <sup>-1</sup> )	0.600 ± 0.046	1.98 ± 0.11	9.29 ± 0.94

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante läßt sich darstellen durch die Gleichung

$$k_1 = 0.381 \cdot 10^{12} \exp(-24\,970/RT) \text{ [Sek.}^{-1}\text{]}$$

Der Geschwindigkeitsverlauf der Oxydation ließ sich jedoch nur durch die jodometrisch verfolgte Konzentrationsänderung der Benzopersäure ermitteln, wodurch  $c_b$

<sup>7)</sup> J. Amer. chem. Soc. 71, 2571 [1949].

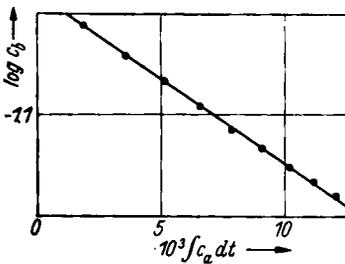
nicht direkt zugänglich ist. Die Konzentration der Carbonylverbindung kann aber errechnet werden, denn  $c_b$  zur Zeit  $t$  ist gegeben durch:

$$c_b = c_a + k_1 \int_0^t c_a dt \quad (5)$$

Der numerische Wert des Integrals wurde für eine größere Zahl verschiedener Reaktionszeiten durch Integration nach der SIMPSONSchen Näherung bestimmt und damit  $c_b$  gewonnen. Tab. 5 zeigt ein Beispiel der Auswertung.

Durch Verknüpfung der Gln. (4) und (5) folgt:

$$\ln c_b = -k_2 \int_0^t c_a dt + \ln c_{a_0}$$



Abbild. 3. Oxydationsgeschwindigkeit von Octanon-(4) mit Benzopersäure in Chloroform bei 30°

Wird  $\ln c_b$  gegen  $\int c_a dt$  aufgetragen, so resultiert eine Gerade, deren Neigung gleich  $k_2$  ist. Abbild. 3 zeigt, daß dieser lineare Zusammenhang durch die Versuchsergebnisse bestens wiedergegeben wird.

Die Geschwindigkeitskonstanten der Oxydation der isomeren Carbonylverbindungen mit Benzopersäure im Temperaturbereich von 20–40° sind in Tab. 6 zusammengestellt. In den letzten beiden Spalten sind die Parameter der ARRHENIUSschen Gleichung aufgeführt.

Tab. 5. Oxydation des Octanons-(4) mit Benzopersäure bei 30°

$$k_1 = 1.98 \cdot 10^{-6} \text{ (Sek.}^{-1}\text{)}; c_{a_0} = 0.0991 \text{ (Mol.} \cdot \text{l}^{-1}\text{)}$$

$t \cdot 10^{-4}$ (Sek. <sup>-1</sup> )	$c_a$	$k_1 \int c_a dt$	$c_b$	$\ln(c_{a_0} / c_b)$	$k_2 \cdot 10^5$ (l. Mol <sup>-1</sup> · Sek. <sup>-1</sup> )
2	0.0897	0.00373	0.0934	0.0590	3.13
4	0.0815	0.00712	0.0886	0.1119	3.11
6	0.0743	0.0102	0.0845	0.1595	3.10
8	0.0676	0.0130	0.0806	0.2066	3.15
10	0.0618	0.0156	0.0774	0.2478	3.15
12	0.0568	0.0179	0.0747	0.2826	3.12
14	0.0522	0.0201	0.0723	0.3158	3.12
16	0.0483	0.0221	0.0704	0.3428	3.08
18	0.0446	0.0239	0.0685	0.3696	3.06

Tab. 6. Geschwindigkeitskonstanten der BAEYER-VILLIGER-Reaktion

Oxoverbindung	Geschwindigkeitskonstante $k_2 \cdot 10^5$ (l. Mol <sup>-1</sup> · Sek. <sup>-1</sup> )			$E$ (kcal)	$\log_{10} A$
	20°	30°	40°		
Octanal	131	235	400	10.00	4.60
Octanon-(2)	—	3.29	7.22	14.40	5.94
Octanon-(3)	—	3.41	7.04	13.60	5.37
Octanon-(4)	—	3.11	6.47	13.75	5.43

Die Meßwerte lassen erkennen, daß die Oxydation der Ketone durch eine etwas höhere Aktivierungsenergie gekennzeichnet ist als die des Octanals. Die Häufigkeitsfaktoren liegen bei allen Isomeren sehr tief und deuten auf einen erheblichen Lösungsmiteleinfluß hin.

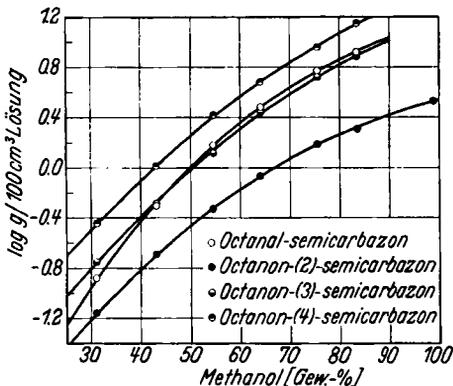
#### LÖSLICHKEIT DER SEMICARBAZONE DER *n*-OCTAN-CARBONYLVERBINDUNGEN

Die Löslichkeit der Semicarbazone wurde aus dem Sättigungsgleichgewichtszustand bei 20° über einer ausreichenden Menge Festsubstanz als Bodenkörper bestimmt. Zur Erreichung der Gleichgewichtskonzentration wurde eine bei höherer Temperatur gesättigte Lösung mehrere Tage unter leichtem Rühren im Thermostaten belassen und aus der überstehenden Lösung der Prozentgehalt an Semicarbazon gravimetrisch ermittelt. Die auf diese Weise für mehrere Lösungsmittel bestimmten Löslichkeiten in g Substanz/100ccm Lösung zeigt Tab. 7.

Tab. 7. Sättigungslöslichkeiten der Semicarbazone bei 20° (g/100 ccm Lösung)

Lösungsmittel	Octanal-semicarbazon	Octanon-(2)-semicarbazon	Octanon-(3)-semicarbazon	Octanon-(4)-semicarbazon
n-Heptan	0.0185	0.0155	0.0215	0.0715
Cyclohexan	0.0465	0.0140	0.0620	0.413
Benzol	10.7	0.722	6.28	23.0
Chloroform	38.5	6.14	42.5	47.4
Diäthyläther	8.16	0.351	3.19	12.4
Äthylacetat	8.01	0.694	4.77	14.9
99-proz. Methanol		3.37		

Man sieht, daß die Löslichkeit des Octanon-(2)-semicarbazons im Vergleich zu den übrigen Isomeren in allen verwendeten Lösungsmitteln durchweg niedriger ist, in einigen sogar um mehr als eine Zehnerpotenz. Auch in wäßrigem Methanol ist die Löslichkeit des 2-Isomeren am geringsten. Allerdings treten die relativen Unterschiede



Abbild. 4.  
Löslichkeit der Semicarbazone  
in wäßrigem Methanol

zu den übrigen Semicarbazonen nicht mehr so stark in Erscheinung. Die Abhängigkeit der Löslichkeit vom Methanolgehalt vermittelt Abbild. 4.

Die vorliegenden Ergebnisse sind von Wichtigkeit für die Aufklärung von Fehlresultaten bei Substitutionsreaktionen an höhermolekularen Paraffinen, insbesondere des-

halb, weil vielfach die Stellung des Substituenten in der Molekel auf dem Wege über das zugehörige Keton durch dessen Semicarbazon bestimmt wird.

Auf diese Weise kam CH. GRUNDMANN<sup>8)</sup> zu dem Ergebnis, daß bei der Nitrierung von n-Dodecan mit überhitztem Salpetersäuredampf bei 170–180° hauptsächlich 2-Nitro-dodecan gebildet wird. Er erhielt nämlich bei der Oxydation des Mononitrododecans ein Dodecanon-Gemisch und hieraus mit etwa 65% Ausbeute das Semicarbazon des Dodecanons-(2).

Analog glaubten S. S. NAMETKIN, S. S. NIPONTOWA und R. JA. SUSCHTSCHIK<sup>9)</sup> bei der Nitrierung von n-Octadecan und n-Hexatriakontan 2-Nitro-octadecan bzw. 2,35-Dinitrohexatriakontan neben etwas 2-Nitro-hexatriakontan erhalten zu haben. Die Aufarbeitung der Nitrierungsprodukte erfolgte ähnlich wie bei GRUNDMANN.

Auch bei der Hydroperoxylierung von Kohlenwasserstoffen (1. Stufe der Paraffinoxydation, die für die molekulare Verteilung der Fettsäuren im Oxydat verantwortlich ist), soll nach Untersuchungen von K. I. IWANOFF und Mitarbb.<sup>10)</sup> der Angriff vornehmlich am C-Atom 2 erfolgen. Die aus oxydiertem n-Heptan anfallenden Hydroperoxyde lieferten ein Heptanon, das ein Semicarbazon vom Schmp. 119° ergab und für Heptanon-(2) gehalten wurde, obwohl der Schmelzpunkt des reinen Heptanon-(2)-semicarbazons bei 124° liegt.

Umfangreiche experimentelle Untersuchungen durch verschiedene Autoren haben dann ergeben, daß sich bei der Substitution höhermolekularer n-Paraffine der Substituent praktisch statistisch über die gesamte Molekel verteilt<sup>11)</sup>, das C-Atom 2 also *nicht* bevorzugt substituiert wird. (Nur die Substitution an den endständigen Methylgruppen erfolgt in wesentlich geringerem Maße.) Die fehlerhaften Ergebnisse der genannten Autoren sind nunmehr im Verein mit bereits früher erzielten Resultaten<sup>12)</sup> zwanglos zu deuten: das in 2-Stellung substituierte Produkt übertrifft bei einer folgenden doppelten Umsetzung alle übrigen sekundären Isomeren in der Reaktionsfähigkeit erheblich.

Speziell im Falle der Nitrierung sind die Ursachen für die Fehlresultate 1. die unterschiedliche Oxydationsgeschwindigkeit, mit der die isomeren Nitroparaffine in die Ketone übergehen<sup>2)</sup>, 2. die verschieden große Geschwindigkeit bei der Semicarbazonbildung der isomeren Ketone und 3. die zum Teil erheblichen Unterschiede in der Löslichkeit der isomeren Semicarbazone. Auch bei der Paraffinoxydation können die unter 2. und 3. genannten Fehlerquellen zu völlig falschen Ergebnissen führen. Erreicht man, daß die einzelnen Umsetzungen quantitativ verlaufen, so findet man die Gesetze der statistischen Verteilung sehr gut bestätigt.

Es könnte eingewandt werden, daß bei einer gegebenen Substitution das Verfahren eine wesentliche Rolle hinsichtlich der Zusammensetzung des Substitutionsgemisches spielt. Zur

<sup>8)</sup> Chemie 56, 159 [1943].

<sup>9)</sup> Ber. Akad. Wiss. (UdSSR) 70, 241 [1950]; C. 1951 II, 802.

<sup>10)</sup> K. I. IWANOFF, V. K. SAWINOWA und V. P. SCHACHOVSKAJA, Ber. Akad. Wiss. (UdSSR) 72, 903 [1950]; C. A. 44, 8316 [1950].

<sup>11)</sup> Vgl. z. B. *Chlorierung*: F. ASINGER, Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 668 [1942]; *Nitrierung*: F. ASINGER, ebenda 77, 73 [1944]; CH. GRUNDMANN, ebenda 77, 82 [1944]; *Sulfochlorierung*: F. ASINGER, ebenda 77, 191 [1944]; *Sulfoxydation*: F. ASINGER, G. GEISELER und H. ECKOLDT, Chem. Ber. 89, 1037 [1956]; *Paraffinoxydation*: G. WIETZEL, Fette u. Seifen 46, 24 [1939]; J. L. BENTON und M. M. WIRTH, Nature [London] 171, 269 [1953]; W. PRITZKOW, Angew. Chem. 67, 399 [1955]; W. PRITZKOW und K. A. MÜLLER, Liebigs Ann. Chem. 597, 167 [1956].

<sup>12)</sup> Vgl. z. B. F. ASINGER und H. ECKOLDT, Ber. dtsh. chem. Ges. 76, 579 [1943]; G. GEISELER und F. ASINGER, Chem. Ber. 89, 1100 [1956]; F. ASINGER, G. GEISELER und H. ECKOLDT, ebenda 89, 1233 [1956]; G. GEISELER und F. ASINGER, ebenda 89, 2773 [1956].

Klärung dieser Frage sind Arbeiten im Gange, über die in einiger Zeit berichtet werden soll. Sie haben zur Aufgabe, den Einfluß der Arbeitsmethode auf die Verteilung des Substituenten in der Paraffinkette bei der Nitrierung mit Salpetersäure nach KONOWALOW bzw. GRUNDMANN und mit Stickstoffdioxyd unter Druck nach G. GEISELER<sup>13)</sup> festzustellen.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### *Die Herstellung der Carbonylverbindungen*

*Octanal*: Dieser Aldehyd wurde durch katalyt. Dehydrierung von *Octanol-(1)* unter vermindertem Druck bei 240° an einem Kupferkatalysator in etwa 70-proz. Ausbeute erhalten<sup>14)</sup>.

*Octanon-(2)*: *n-Hexylmagnesiumbromid* wurde bei -70° mit *Acetanhydrid* umgesetzt<sup>15)</sup>. Ausb. 68% d. Th., bezogen auf Hexylbromid.

*Octanon-(3)*: Aus Äthylmagnesiumbromid und Hexanal wurde *Octanol-(3)* synthetisiert<sup>16)</sup>, das durch Dehydrierung über Raney-Nickel *Octanon-(3)* lieferte<sup>17)</sup>. Für die Darstellung dieses Ketons sei eine ausführlichere Vorschrift gegeben:

Zu einer *Grignard-Lösung* aus 126 g (5.2 g-Atome) Magnesium, 495 g (4.5 Mol) Äthylbromid und 1 l Äther wurde innerhalb von 45 Min. bei -30° unter starkem Rühren eine Mischung von 360 g (3.6 Mol) *Hexanal* und 300 ccm Äther gefügt. Nach weiterem kurzem Rühren (ca. 10 Min.) wurde das Reaktionsgemisch auf 2 kg Eis gegossen, das basische Magnesiumsalz mit 30-proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Lösung gebracht und die äther. Schicht abgetrennt.

Aus dieser wurden nach dem Neutralisieren mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung Äther und Wasser über eine 30-cm-Kolonne herausdestilliert. Der Rückstand, 438 g Roh-*Octanol* (3.37 Mol, 93.1% d. Th., bezogen auf *Hexanal*), wurde mit 10 g Raney-Nickel ca. 15 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, wobei beträchtlich Wasserstoff entwich. Anschließend wurde das Dehydrierungsprodukt über eine 60-cm-Füllkörperkolonne i. Vak. fraktioniert. Nach einem Vorlauf von 20 g gingen bei 44<sup>5</sup>/5 Torr 398 g (3.1 Mol) *Octanon-(3)* über, die noch ca. 10% *Octanol-(3)* enthielten. Bei einem Umsatz von 90% betrug die Ausb. 92% d. Th., bezogen auf rohes *Octanol*, oder 86.4%, bezogen auf eingesetztes *Hexanal*.

*Octanon-(4)*: Durch Umsetzung von *n-Butylmagnesiumbromid* mit *n-Butyraldehyd* bei -30° wurde in 66-proz. Ausbeute *Octanol-(4)* erhalten<sup>16)</sup>. Dieser Alkohol wurde durch Dehydrierung über Raney-Nickel analog *Octanol-(3)* mit 97% Ausbeute in *Octanon-(4)* übergeführt<sup>17)</sup>. Eine weitere Synthese führte durch Reaktion von *n-Butylmagnesiumbromid* mit *n-Butyrylchlorid* bei -70°<sup>18)</sup> mit 83% Ausbeute, bezogen auf *n-Butylbromid*, zum Keton.

Besondere Sorgfalt wurde auf die Reinigung der Carbonylverbindungen verwendet. *Octanal* wurde über die Hydrogensulfidverbindung gereinigt<sup>19)</sup>. Die Reinigung der Ketone über die Oxime geschah auf folgende Weise<sup>20)</sup>. Das Keton wurde mit überschüss. wäßrig-konzentrierter Hydroxylamin-hydrochlorid-Lösung innig verrührt. Nach und nach ließ man die zum Freimachen des Hydroxylamins benötigte Menge konz. Natronlauge eintropfen und erhitzte

13) *Angew. Chem.* **67**, 270 [1955].

14) Houben-Weyl, *Methoden der organ. Chemie*, Bd. 7/1, S. 160-166 [1954].

15) Vgl. M. S. NEWMAN und A. S. SMITH, *J. org. Chemistry* **13**, 592 [1948]; M. S. NEWMAN und W. T. BOOTH, *J. Amer. chem. Soc.* **67**, 154 [1945].

16) N. L. DRAKE und C. B. COOKE, *Org. Syntheses, Coll. Vol. 2*, S. 406, New York [1950].

17) R. PAUL, *Bull. Soc. chim. France*, [5] **5**, 1592 [1938], *C.* **1941** I, 192; [5] **8**, 507 [1941], *C.* **1942** I, 1738; *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* **208**, 1319 [1939]; *C.* **1941** I, 193.

18) W. C. PERCIVAL, R. B. WAGNER und N. C. COOK, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 3731 [1953].

19) I. c.<sup>14)</sup>, S. 361 [1954].

20) Vgl. C. S. MARVEL und W. A. NOYES, *J. Amer. chem. Soc.* **42**, 2276 [1920]; E. W. BOUSQUET, *Org. Syntheses, Coll. Vol. 2*, S. 313, New York [1950].

das Gemisch nach Abklingen der bisweilen sehr stürmisch verlaufenden Reaktion noch 4 bis 5 Std. unter Rückfluß. Das Oxim wurde durch Dekantieren von der wäßr. Phase getrennt und ohne Auswaschen und Trocknen i. Vak. fraktioniert destilliert. Ausb. 94–95%. Eine hierbei anfallende besonders reine Oximfraktion wurde mit warmer verd. Schwefelsäure hydrolysiert und das frei gewordene Keton durch Wasserdampfdestillation aus der Reaktionsmischung in 98-proz. Ausbeute gewonnen. Es wurde nochmals fraktioniert destilliert.

*Messungen der Reaktionsgeschwindigkeiten  
Oxim- und Semicarbazidbildung*

Als *Lösungsmittel* diente eine methanol. Lösung von 2 Mol Pyridin und 0.5 Mol Pyridinhydrochlorid pro Liter ( $p_H$  4.3).

*Messungen:* Die 0.05 *m* Lösung der Carbonylverbindungen wurde mit der gleichfalls 0.05 *m* Lösung des Hydroxylamin-hydrochlorids bzw. des Semicarbazid-hydrochlorids nach Abkühlen auf Reaktionstemperatur in gleichen Vol.-Tln. schnell und intensiv gemischt und von dieser Mischung in geeigneten Zeitabständen 10-ccm-Proben entnommen und jodometrisch auf ihren Gehalt an noch nicht umgesetztem Reagens analysiert. Da die Oxydation des überschüss. Reagens mit Jod nicht völlig stöchiometrisch verläuft, wurden für den interessierenden Konzentrationsbereich Eichkurven aufgestellt, die erlaubten, an Hand des Verbrauches von Thiosulfat die zugehörige Menge an Hydroxylamin- bzw. Semicarbazid-hydrochlorid zu entnehmen.

*Oxydation mit Benzopersäure*

Die *Benzopersäure*-Lösung wurde nach einer Vorschrift von G. BRAUN<sup>21)</sup> durch Einwirkung von Natriummethylat auf Dibenzoylperoxyd in Chloroform erhalten. Die für die Messung benutzte Lösung enthielt 0.1 Mol Benzopersäure/l.

*Messungen:* Die Geschwindigkeitsmessungen sowohl der Oxydation der Carbonylverbindungen als auch des Eigenzerfalls wurden in braunen, gut verschleißbaren Flaschen durchgeführt. Jeweils 100 ccm der 0.2 Mol/l Carbonylverbindung bzw. Benzopersäure enthaltenden Chloroform-Lösung wurden auf Reaktionstemperatur vorgewärmt und schnell gemischt. Der Gehalt an Persäure nach geeigneten Zeitabständen ließ sich jodometrisch exakt bestimmen.

Für wertvolle Hinweise zur Auswertung der kinetischen Messungen danken wir Herrn Dr. ACKERMANN, Leuna.

<sup>21)</sup> Org. Syntheses, Coll. Vol. 1, S. 431, New York [1951].