

FRIEDRICH ASINGER, GERHARD GEISELER  
und HANS-JOACHIM SCHULTZE<sup>1)</sup>

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

**Über die Zusammensetzung der Produkte  
der direkten Nitrierung von n-Hexatriacontan**

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

(Eingegangen am 20. Oktober 1958)

Die bei der direkten Nitrierung von n-Hexatriacontan nach drei verschiedenen Verfahren entstehenden Mononitrohexatriacontane sind identische Gemische sämtlicher theoretisch möglicher Stellungsisomeren. Ausschließliche Bildung von 2-Nitro-hexatriacontan findet entgegen den Befunden von NAMETKIN und Mitarbb. nicht statt.

Vor kurzer Zeit wurde von uns berichtet<sup>2)</sup>, daß bei der direkten Nitrierung von n-Octadecan nach drei verschiedenen Verfahren etwa äquimolare Gemische sämtlicher theoretisch möglicher Mononitrooctadecane entstehen, daß sich die Nitrogruppe also statistisch auf die Methylengruppen des Paraffinkohlenwasserstoffs verteilt. Entgegen den Befunden anderer Autoren<sup>3)</sup> wird also nicht ausschließlich das Substitutionsprodukt mit Stellung der Nitrogruppe am C-Atom 2 gebildet. Die Fehlresultate in der Ermittlung der Zusammensetzung der Nitrierungsprodukte der Paraffinkohlenwasserstoffe konnten auf das unterschiedliche Reaktionsverhalten von Nitroparaffinen bzw. Ketonen in Abhängigkeit von der Stellung der funktionellen Gruppe in der Molekel und auf die großen Löslichkeitsunterschiede der Semicarbazone in Abhängigkeit von der Stellung der Semicarbazidgruppe zurückgeführt werden<sup>2)</sup>.

Wie wir ferner am Beispiel des Octadecans feststellen konnten, ist das Verfahren der Nitrierung des Paraffinkohlenwasserstoffs völlig ohne Einfluß auf die Zusammensetzung des Gemisches an stellungsisomeren Mononitroderivaten. Es ist gleichgültig, ob der Paraffinkohlenwasserstoff nach KONOWALOFF durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure im Einschlußrohr, nach GRUNDMANN durch Behandeln mit überhitztem Salpetersäuredampf unter Normaldruck oder nach GEISELER mit Distickstofftetroxyd unter Druck auf kontinuierlichem Wege nitriert wird; es entstehen immer die gleichen Isomergemische. Damit waren die Befunde NAMETKINS und Mitarbb.<sup>3)</sup> widerlegt, die auf Grund ihrer Versuche bei der Nitrierung von n-Octadecan zu dem Ergebnis gelangten, daß die Nitrogruppe bei dem Nitrierungsverfahren von KONOWALOFF ausschließlich das C-Atom 2 aufsucht.

NAMETKIN und Mitarbb.<sup>3)</sup> fanden auch, daß bei der Nitrierung von n-Hexatriacontan unter den Bedingungen von KONOWALOFF als Mononitrierungsprodukt nur 2-Nitro-

<sup>1)</sup> Dissertat. Univ. Halle 1958.

<sup>2)</sup> IX. Mittelteil.: F. ASINGER, G. GEISELER und W.-D. WIRTH, Chem. Ber. 90, 1987 [1957].

<sup>3)</sup> S. S. NAMETKIN, S. S. NIFONTOWA und JA. SUSCHTSCHIK, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 70, 241 [1950]; C. A. 45, 6568 [1951].

hexatriacontan gebildet wird, daß also trotz der Anwesenheit von 34 praktisch gleichwertigen Methylengruppen die Nitrogruppe nur in die neben der Methylgruppe befindliche Methylengruppe eintritt. Sie schlossen dies aus der Tatsache, daß das aus dem Rohnitrierungsprodukt von n-Hexatriacontan nach KONOWALOFF isolierte Mononitrierungsprodukt Pseudonitrolreaktion zeigte und daß andere Paraffinkohlenwasserstoffe ebenfalls bei der direkten Nitrierung das 2-Nitrosubstitutionsprodukt liefern, was von uns aber bereits 1944 widerlegt wurde<sup>4)</sup>. Einen exakten experimentellen Beweis für die ausschließliche Bildung des 2-Nitro-hexatriacontans haben die Autoren nicht gegeben. Sie weisen ferner darauf hin, daß das in überraschend großer Menge entstehende Dinitroprodukt nur aus 2.35-Dinitro-hexatriacontan besteht.

Da nicht ohne weiteres auszuschließen ist, daß bei so hochmolekularen Paraffinkohlenwasserstoffen wie dem Hexatriacontan aus vielleicht noch ungeklärten Gründen andere Verhältnisse vorliegen als beim n-Octadecan, haben wir die Nitrierung des Hexatriacontans eingehend studiert. In der vorliegenden Arbeit wird über die Resultate bezüglich der Zusammensetzung der Mononitrierungsprodukte berichtet, während unsere Versuche zur Ermittlung der Zusammensetzung der sehr komplexen Dinitrierungsprodukte der höhermolekularen Paraffinkohlenwasserstoffe noch im Gange sind. Wir wissen aber bereits mit Sicherheit, daß es sich nicht nur um  $\beta,\beta'$ -Dinitroverbindungen handelt.

Wir haben auch hier wieder den höhermolekularen Paraffinkohlenwasserstoff nach drei verschiedenen Verfahren nitriert und bei allen Verfahren das Mol.-Verhältnis von Kohlenwasserstoff: Salpetersäure bzw. Distickstofftetroxyd wie 1.6:1 eingehalten.

Bei der Nitrierung des n-Hexatriacontans nach M. KONOWALOFF<sup>5)</sup> konnten wir unter den von S.S. NAMETKIN und Mitarbb.<sup>3)</sup> angegebenen Reaktionsbedingungen, nämlich 135–140° und einer 13-proz. Salpetersäure (Zeitdauer der Einwirkung und Mol.-Verhältnis von HNO<sub>3</sub>:Kohlenwasserstoff sind nicht angegeben), bei Einhaltung eines Mol.-Verhältnisses von Salpetersäure:Hexatriacontan wie 1.6:1 und 6stdg. Reaktionsdauer praktisch keine Nitrierung erzielen. Das Reaktionsprodukt zeigte gegenüber dem Ausgangsprodukt einen fast unveränderten Brechungsindex, und auch der Schmelzpunkt des Hexatriacontans zeigte nur eine Erniedrigung von 0.4°. Ein tragbarer Umsatz ergab sich erst bei Verlängerung der Reaktionszeit auf 26–27 Std. und Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 160–170°.

Nach dem Verfahren von CH. GRUNDMANN<sup>6)</sup> mit überhitztem Salpetersäuredampf trat bei 180–185° ohne starke Schaumbildung glatte Reaktion ein. Die Nitrierung mittels Distickstofftetroxyds wurde diesmal nach der GRUNDMANNschen Arbeitsweise<sup>6)</sup> drucklos bei 180° ausgeführt. Die Reaktion verlief in Übereinstimmung mit den Literaturangaben<sup>7)</sup> langsamer als bei Verwendung von Salpetersäure.

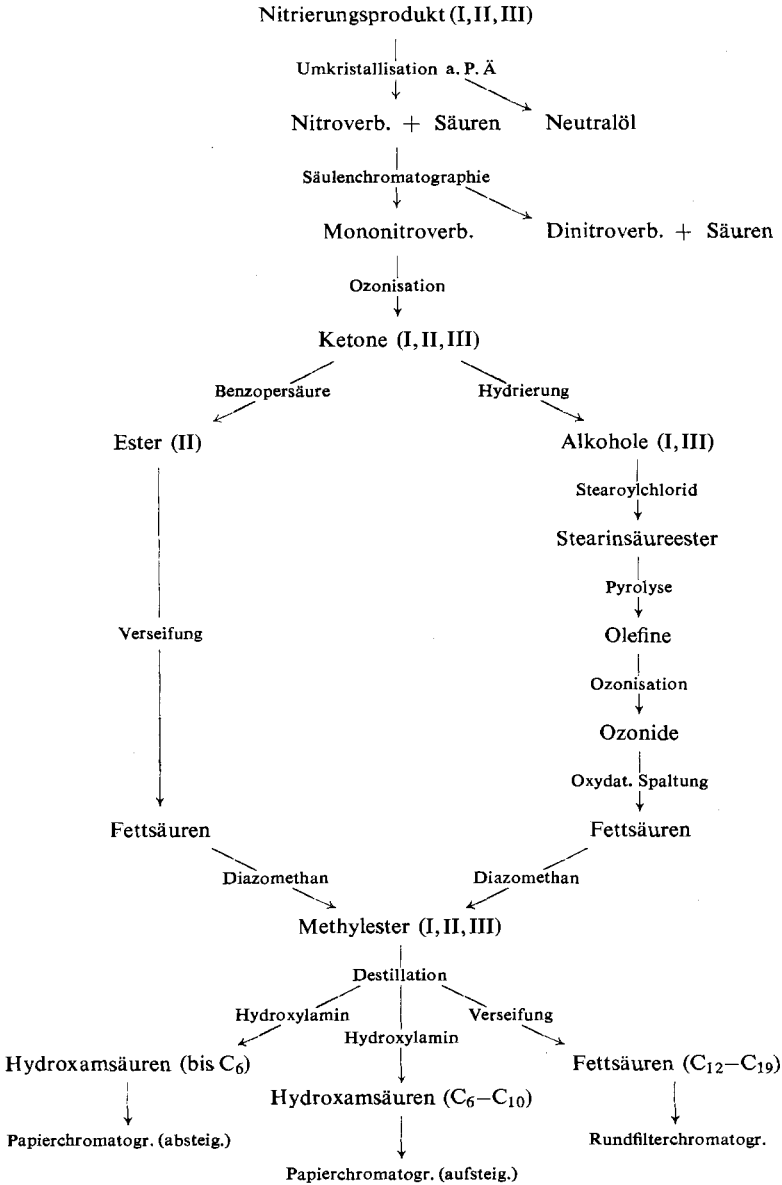
Die Aufarbeitung der nach den drei Verfahren erhaltenen Nitrierungsrohprodukte erfolgte, anders als von NAMETKIN und Mitarbb. angegeben, nach folgendem Schema:

4) F. ASINGER, Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 73 [1944].

5) M. KONOWALOFF, J. russ. physik.-chem. Ges. 25, 472 [1893]; Ber. dtsch. chem. Ges. 26, IV Ref. 878 [1893].

6) CH. GRUNDMANN, Chemie 56, 159 [1943].

7) H. B. HASS und H. SCHEHTER, Ind. Engng. Chem. 39, 817 [1947].

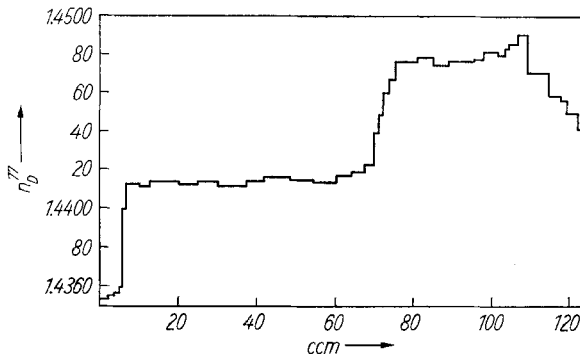


Der sonst übliche Weg der Abtrennung der Nitroprodukte über die wasserlöslichen Alkalisalze der *aci*-Form konnte bei dem langen Alkylrest auch unter Zuhilfenahme von Alkohol nicht mehr mit Erfolg beschritten werden. Die Nitrierungsprodukte und die bei der Oxydation als Nebenreaktion entstehenden Fettsäuren sind aber unter Bedingungen in Petroläther löslich, unter denen das Hexatriacontan praktisch ungelöst bleibt. Man erhält nach zweimaliger Kristallisation des Nitrierungsrohproduktes aus

Petroläther ein stickstofffreies Hexatriacontan, während im Petroläther die Nitroverbindungen mit 2–3% Hexatriacontan zurückbleiben.

Infolge der hohen C-Zahl der Nitrierungsprodukte ist es unmöglich, wie früher eine Abtrennung der Mono- von den Disubstitutionsprodukten durch Destillation zu erreichen. Diese Möglichkeit besteht gerade noch für die Nitrooctadecane, wobei aber auch schon die im Rückstand verbleibenden Dinitroprodukte Schaden leiden.

In vorliegender Arbeit wurde eine glatte, allerdings langdauernde Trennung der einzelnen Komponenten (Hexatriacontan, Mono- und Dinitroprodukte und Fettsäuren) auf säulenchromatographischem Wege mit Hilfe von Silicagel bewirkt. Die zu trennenden Produkte wurden, in Petroläther gelöst, auf die Säule aufgegeben, mit Petroläther entwickelt und hernach mit einem Gemisch aus Petroläther/Methanol (1:1) eluiert. Als erste Komponente erschien stets restliches Hexatriacontan, darauf nach einer langen Pause Mononitrohexatriacontan und schließlich die Dinitroprodukte. Den Abschluß bildeten die Fettsäuren. Die Laufzeit betrug 9–10 Tage. Die Abbild.



Verlauf der säulenchromatographischen Trennung des nach den Nitrierungsverfahren I, II und III aus Hexatriacontan erhaltenen Rohgemisches.

zeigt den Verlauf der säulenchromatographischen Auftrennung. Die Chromatogramme der nach den drei verschiedenen Nitrierungsverfahren erhaltenen Rohnitroprodukte zeigten nahezu völlige Übereinstimmung.

Tab. 1. Prozentuale Zusammensetzung der aus Hexatriacontan nach 3 Nitrierungsverfahren \*) erhaltenen Produkte

Nitrierungsverfahren	aus 100 Tln. Hexatriacontan entstanden				Summe
	Hexatriacontan	Mononitroverbindungen	Dinitroverbindungen	Fettsäuren + Verluste	
I	58.5	21.0	12.5	6.5	98.5
II	78.8	10.0	7.5	3.0	99.3
III	87.0	6.1	3.5	2.0	98.6

\*) In dieser und in den folgenden Tab. werden die Reaktionsprodukte aus den verschiedenen Nitrierungsverfahren mit I (Verfahren nach GRUNDMANN mit Salpetersäure), II (Verfahren nach GRUNDMANN mit Distickstofftetroxyd) und III (Verfahren nach KONOWALOFF) bezeichnet.

Unter Berücksichtigung der durch Kristallisation entfernten Anteile an nicht umgesetztem Hexatriacontan vermittelt die Tab. 1 die prozentuale Zusammensetzung der

jeweils nach den verschiedenen Nitrierungsverfahren erhaltenen Nitrierungsprodukte (I = Nitrierung nach GRUNDMANN mit Salpetersäure, II = Nitrierung nach GRUNDMANN mit Distickstofftetroxyd, III = Nitrierung nach KONOWALOFF).

Tab. 2 gibt die prozentualen Mengen an, in denen bei den einzelnen Nitrierungsverfahren Mono- und Dinitroverbindungen entstanden sind.

Tab. 2. Anteiliges Verhältnis der bei der Nitrierung von Hexatriacontan erhaltenen Mono- und Dinitroverbindungen

Nitrierungsverfahren	% Mononitroverbindungen	% Dinitroverbindungen	Verhältnis Mono:Di
I	62.5	37.5	1:0.6
II	57.5	43.0	1:0.75
III	63.5	36.5	1:0.58
Ia	41.0	59.0	1:1.44

Bei dem Versuch Ia wurde nach dem GRUNDMANNschen Verfahren mit überhitztem Salpetersäuredampf gearbeitet, aber das Mol.-Verhältnis von Kohlenwasserstoff:  $\text{HNO}_3$  wie 1:1 eingehalten. Wir haben dieses Mol.-Verhältnis deswegen gewählt, um das Ansteigen der Ausbeute an Dinitroprodukt mit steigender Salpetersäuremenge zu untersuchen. NAMETKIN und Mitarbb. hatten bei ihren Arbeiten zur Nitrierung von Octadecan<sup>3)</sup> nach dem Verfahren von KONOWALOFF festgestellt, daß das einzige Nitrierungsprodukt das sekundäre  $\beta$ -Nitro-octadecan ist.

Im Falle der Nitrierung des Hexatriacontans, welches nach den Angaben der Autoren unter den gleichen Verhältnissen, aber nur bei etwas höherer Temperatur nitriert wurde, erhielten sie aber bereits 80% des Gesamtnitrierungsproduktes in Form von Dinitrohexatriacontan (von den Autoren als  $\beta,\beta'$ -Dinitro-hexatriacontan bezeichnet). NAMETKIN und Mitarbb. schlossen daraus, daß bis zu einem bestimmten Mol.-Gewicht der n-Paraffine (welches, ist nicht genau ermittelt, aber auf alle Fälle bis zum Octadecan) das einzige Produkt der Nitrierung das betreffende  $\beta$ -Nitro-paraffin darstellt. Von einem bestimmten höheren Mol.-Gewicht an (auf alle Fälle ab Hexatriacontan), ist das Hauptprodukt der Nitrierung nach der Methode von KONOWALOFF nicht mehr eine Mononitroverbindung, sondern ein Dinitroprodukt, und zwar der  $\beta,\beta'$ -Dinitrokohlenwasserstoff. Der Prozentsatz an Dinitroverbindung im Gesamtnitrierungsprodukt steigt unter sonst gleichen Bedingungen nach Untersuchungen von verschiedenen Seiten<sup>2,6)</sup> mit steigender Kettenlänge des Paraffinkohlenwasserstoffs tatsächlich an, jedoch keineswegs so überraschend stark wie NAMETKIN und Mitarbb.

Tab. 3. Mol.-Verhältnis von Mono- : Dinitroverbindung bei der Nitrierung verschiedener Paraffine nach GRUNDMANN

Paraffinkohlenwasserstoff	Verhältnis von Mono- : Dinitroverbindungen
n-Dodecan <sup>6)</sup>	1:0.37
n-Octadecan <sup>2)</sup>	1:0.62
n-Hexatriacontan	1:1.44

angeben. Die Tab. 3 zeigt das Mol.-Verhältnis von Mono-:Dinitroverbindung im Gesamtnitrierungsprodukt bei der Nitrierung von n-Dodecan, n-Octadecan und

n-Hexatriacontan nach dem Verfahren von GRUNDMANN bei einer Temperatur von 180° und einem Mol.-Verhältnis von Kohlenwasserstoff: HNO<sub>3</sub> = 1:1 an.

Nach diesen Ergebnissen muß geschlossen werden, daß bei der Nitrierung von Hexatriacontan nach KONOWALOFF durch die vielleicht wesentlich bessere Löslichkeit der Mononitroverbindung in der Salpetersäure im Vergleich zum unsubstituierten Kohlenwasserstoff die enorme Anreicherung an Dinitroverbindung zustande kommt, eine Erscheinung, die bei Octadecan anscheinend nicht so stark ins Gewicht fällt.

Die Gleichwertigkeit der drei Nitrierungsverfahren äußert sich bereits in den analytischen Daten sowohl der Mono- als auch der Dinitrierungsprodukte. In der Tab. 4 sind die verschiedenen von uns bestimmten physikalischen Konstanten der Mono- und in Tab. 5 der Dinitrohexatriacontane gemeinsam mit den von NAMETKIN und Mitarbb. angegebenen Werten zusammengestellt.

Tab. 4. Physikalische Konstanten  
der nach den Nitrierungsverfahren I, II und III erhaltenen Mononitrohexatriacontane

Nitrierungs- verfahren	Schmp. °C	$n_D^{70}$	$n_D^{77}$	$d_4^{70}$	Molrefraktion	
					ber.	gef.
I	53–55	1.4441	1.4420	0.8379	174.08	174.70
II	52–55	1.4439	1.4412	0.8382	174.08	174.40
III	53–55	1.4440	1.4417	0.8392	174.08	174.33
NAMETKIN u. Mitarbb. <sup>3)</sup>	54	1.4436	—	0.8393	174.08	174.50

Tab. 5. Physikalische Konstanten  
der nach den Nitrierungsverfahren I, II und III erhaltenen Dinitrohexatriacontane

Nitrierungs- verfahren	Schmp. °C	$n_D^{70}$	$n_D^{77}$	$d_4^{70}$	Molrefraktion	
					ber.	gef.
I	43–44	1.4500	1.4479	0.8715	180.75	183.84
II	42–44	1.4498	1.4480	0.8770	180.75	182.75
III	42–44	1.4500	1.4478	0.8715	180.75	183.84
NAMETKIN u. Mitarbb. <sup>3)</sup>	40–42	1.4496	—	0.8881	180.75	180.15

#### DIE IDENTIFIZIERUNG DER MONONITROHEXATRIACONTANE

Die aus den drei verschiedenen Nitrierungsversuchen stammenden Mononitrohexatriacontane wurden zuerst in die Hexatriacontanone übergeführt, was mit guten Ausbeuten durch Oxydation der in Methanol/Propanol-Mischungen (1:1) gelösten Natriumsalze der *aci*-Form bei 20° mit Ozon geschah<sup>2)</sup>. Der Anteil an Nitroverbindung in der Lösung betrug nur 1 bis 1.5 %, da sich sonst bei 15–20° das Natriumsalz der *aci*-Form in zitronengelben Flocken abzuscheiden beginnt. Die Hexatriacontanone sind im obigen Lösungsmittelgemisch jedoch auch bei Raumtemperatur praktisch unlöslich und beginnen schon wenige Minuten nach der Ozonisierung in Form winzi-

ger Kristalle auszufallen. Die Ausbeuten beliefen sich auf 90–92% d. Th., während sie bei der Oxydation mit einer 1.5-proz. Kaliumpermanganatlösung<sup>8)</sup> bei 30–40° zwischen 50 und 55% d. Th. schwankten. Die physikalischen Konstanten der Hexatriacontanone aus den einzelnen Mononitrohexatriacontanen sind in der Tab. 6 zusammengefaßt.

Tab. 6. Physikalische Konstanten der aus den Mononitrohexatriacontanen (Nitrierungsverfahren I, II und III) gewonnenen Hexatriacontanone

Ketongemisch aus	Schmp. °C	$n_D^{25}$	$d_4^{25}$
I	71.6–72	1.4377	0.8186
II	71.8–72	1.4377	0.8155
III	72 –72.4	1.4380	0.8137

Die Aufklärung der Zusammensetzung der drei Hexatriacontanongemische wurde auf zwei verschiedenen Wegen mit praktisch gleichen Versuchsergebnissen vorgenommen. Das Ketongemisch aus II wurde mit Hilfe der BAEYER-VILLIGER-Reaktion in ein Estergemisch übergeführt<sup>2)</sup>, welches dann anschließend mit methanolischer Kalilauge verseift wurde. Die dabei erhaltenen Carbonsäuren wurden mit Hilfe von Diazomethan in die Methylester umgewandelt und diese durch Rektifikation im guten Vakuum in 4 Anteile (3 Fraktionen und einen Rückstand) zerlegt. Die beiden ersten Fraktionen, die Carbonsäuren bis etwa C<sub>12</sub> umfassend, wurden in die Hydroxamsäuren übergeführt und diese auf papierchromatographischem Wege getrennt<sup>2)</sup>.

Die dritte Fraktion, etwa die Carbonsäuren von C<sub>12</sub>–C<sub>19</sub> enthaltend, wurde verseift und die Fettsäuren als solche mit Hilfe der Rundfilterchromatographie bestimmt<sup>9)</sup>.

Die Ketongemische aus I und III wurden auf ganz anderem Wege ebenfalls in Fettsäuregemische übergeführt, die dann auf die gleiche Weise verestert, destillativ aufgespalten und papierchromatographisch getrennt wurden wie die Säuregemische aus dem Ketongemisch aus II.

Zuerst wurden die Ketone aus I und III mit Lithiumaluminiumhydrid in Dioxanlösung bei 70–90° praktisch quantitativ in die Hexatriacontanole übergeführt. In Tab. 7 sind die physikalischen Daten angegeben.

Tab. 7. Physikalische Konstanten der über die Ketongemische aus den Mononitrohexatriacontanen (Nitrierungsverfahren I und III) gewonnenen Hexatriacontanolgemische

Hexatriacontanolgemische aus Ketongemisch	Schmp. °C	$n_D^{25}$	$d_4^{25}$
I	73.2–73.4	1.4410	0.8258
III	72.8–73.2	1.4399	0.8249

<sup>8)</sup> S. NAMETKIN und E. POSDNJAKOWA, J. russ. physik.-chem. Ges. **45**, 1420 [1930]; C. **1914** I, 757.

<sup>9)</sup> G. ZIMMERMANN und K. NEHRING, Angew. Chem. **63**, 556 [1951]; E. LEIBNITZ und Mitarbb., J. prakt. Chem. **276**, 244 [1957].

Die Alkoholgemische wurden mit Stearoylchlorid in Gegenwart von Pyridin bei 100° in Eisessiglösung verestert. In Tab. 8 sind die verschiedenen Daten der Estergemische zusammengestellt.

Tab. 8. Analytische Kennzahlen der aus den Mononitrohexatriacontanen (Nitrierungsverfahren I und III) gewonnenen Stearinsäure-hexatriacontylester-Gemische

Stearinsäure-hexatriacontyl-ester-Gemisch aus	Schmp. °C	$n_D^{27}$	E. Z.	% Ester im Rohprodukt	S. Z.
I	40—44	1.4347	152.4	77	57.0
III	41—45	1.4344	159.2	80	52.8

Die Estergemische wurden nun einer thermischen Spaltung bei 300—320° und 300 Torr zu Stearinsäure und Hexatriacontengemischen unterworfen, was ohne Verschiebung der Doppelbindung vor sich geht<sup>10)</sup> und im allgemeinen aus jeweils einem gegebenen Ester zur Bildung zweier Olefine in gleichen Prozentsätzen führt<sup>10)</sup>. Nur wenn sich die Estergruppe in 2-Stellung befindet, erhält man etwa 33%  $\Delta^1$ -Olefine und 67%  $\Delta^2$ -Olefine<sup>10)</sup>. Die analytischen Kennzahlen der Hexatriacontengemische sind in Tab. 9 aufgeführt.

Tab. 9. Analytische Kennzahlen der aus den Mononitrohexatriacontanen (Nitrierungsverfahren I und III) gewonnenen Hexatriacontengemische

Hexatriacontengemische aus	Schmp. °C	$n_D^{27}$	Bromzahl	% Olefine	S. Z.
I	48	1.4394	25.9	81	0.0
III	48—48.5	1.4390	25.6	82	0.0

Die so erhaltenen Hexatriacontengemische wurden in Chloroformlösung (neutrale Lösungsmittel wie Petroläther oder Ester bzw. Ketone lösen pro l jeweils nur wenige Gramm Hexatriacontengemisch) bei +5° ozonisiert und die Ozonide nach dem Vertreiben des Chloroforms durch Eintragen in eine alkalische Silberoxydsuspension zu Fettsäuren gespalten<sup>11)</sup>.

Unter der Voraussetzung, daß bei der Nitrierung des Hexatriacontans die Nitrogruppe über die gesamte Kohlenwasserstoffkette statistisch verteilt wird, sind bei der oxydativen Ozonolyse der Hexatriacontengemische alle homologen Säuren von C<sub>1</sub>—C<sub>35</sub> zu erwarten.

Bei der Abtrennung der Neutralölanteile von den Fettsäuren durch Perforation der Kaliumsalze mit Hexan ist es nicht zu vermeiden, daß ein Teil der in Hexan etwas löslichen Kaliumsalze der hochmolekularen Fettsäuren mit ausgeschieden wird. Wenn man bedenkt, daß der Anteil an Säuren von C<sub>25</sub>—C<sub>35</sub> etwa 50% des Gewichtes der Gesamtsäure ausmacht, handelt es sich um eine nicht unwesentliche Menge. Andererseits bilden die niederen Fettsäuren C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub> nur einen kleinen Bruchteil des Gesamtfettsäuregemisches und gehen dadurch zum Großteil bei der Aufarbeitung mit der

<sup>10)</sup> F. ASINGER und H. ECKOLDT, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 585 [1943].

<sup>11)</sup> F. ASINGER, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 656 [1942].



wäßrigen Schicht verloren, wodurch die Säurezahl des übrigbleibenden Säuregemisches verringert wird.

Die Tab. 10 bringt eine Zusammenfassung der Ausbeuten und Säurezahlen der Fettsäuregemische.

Tab. 10. Kennzahlen der aus den Hexatriacontengemischen der Tab. 9 durch Ozonolyse gewonnenen Säuregemische

Säuregemisch aus	Ausb. in %	S. Z.	Neutralanteile und höhere Fettsäuren als Kaliumsalze im Hexan löslich	S. Z. des Neutralöles
I	65.5	171.3	32.6	24.7
III	62.2	168.6	35.1	25.4

Zum Vergleich sei angeführt, daß das über die BAEYER-VILLIGER-Reaktion aus dem Hexatriacontanongemisch aus II erhaltene Fettsäuregemisch die Säurezahl 172.6 aufwies.

Die Säureausbeuten von etwa 65% erklären sich durch die Tatsache, daß die eingesetzten Olefine nur etwa 80-prozentig waren und durch den schon erwähnten Verlust der höhermolekularen Fettsäuren in Form ihrer in Hexan teilweise löslichen Kaliumsalze. Da diese Säuren aber nicht zur Bestimmung kamen, ist deren teilweiser Verlust nicht von Belang.

Die Veresterung der Fettsäuregemische wurde in allen drei Fällen mit Diazomethan vorgenommen. Die Zerlegung in mehrere Anteile geschah über eine Mikrokolonne.

In Tab. 11 sind die Ergebnisse der einzelnen Destillationen aufgeführt. Der angegebene C-Zahlbereich entspricht nur näherungsweise den tatsächlichen Verhältnissen.

Tab. 11. Anteiliges Verhältnis der aus den Mononitrohexatriacontanen (Nitrierungsverfahren I, II und III) nach den im Text geschilderten Verfahren gewonnenen Fettsäure-methylester-Gemische

Fraktion	Sdp. °C 1—0.1 Torr	Prozentualer Anteil, bez. auf eingesetzte Gesamtmenge			C-Zahlbereich	V. Z. der Ester-gemische	Berechneter prozentualer Anteil *)
		Ester I	Ester II	Ester III			
1	20—50	2.65	3.60	1.90	C <sub>5</sub> —C <sub>6</sub>	—	2.35
2	50—100	11.0	12.0	11.6	C <sub>7</sub> —C <sub>12</sub>	380.6	10.80
3	100—155	20.0	18.9	19.3	C <sub>13</sub> —C <sub>18</sub>	218.4	14.45
Rückstand	über 155	65.4	63.1	64.3	über C <sub>18</sub>	—	71.00

\*) Unter der Voraussetzung einer statistischen Verteilung der Nitrogruppe über die Hexatriacontanmolekel bei der Nitrierung.

Bei Betrachtung der Tab. 11 fällt auf, daß die berechneten Werte für die Säuren von C<sub>13</sub>—C<sub>18</sub> tiefer, bei den Säuren über C<sub>18</sub> aber höher liegen. Diese Abweichung kommt dadurch zustande, daß ein Teil der höhermolekularen Säuren aus bereits erörterten Gründen verlorenging und so der Anteil der Säuren bis C<sub>18</sub> im Gemisch größer geworden ist, als ihm theoretisch zukommt.

Zur Trennung der Hydroxamsäuren C<sub>2</sub>—C<sub>6</sub> wurde mit Octanol/Ameisensäure/Wasser absteigend, für die Trennung der Hydroxamsäuren C<sub>5</sub>—C<sub>10</sub> mit Benzol/Ameisensäure/Wasser als Laufmittel aufsteigend gearbeitet<sup>2)</sup>.

Aus der Tab. 12 ersieht man die Resultate der Chromatogramme an Hand der  $R_F$ -Werte auf Schleicher & Schüll-Papier 2043 b.

Tab. 12.  $R_F$ -Werte der aus den Fettsäure-methylester-Gemischen der Tab. 11 gewonnenen Hydroxamsäuren  $C_4-C_6$  und  $C_5-C_{10}$  auf Schleicher & Schüll-Papier 2043 b

C-Zahl	Lit.-Angabe*) <sup>2)</sup>	Laufmittel: Octanol/Ameisensäure/Wasser (3:1:3)			Testsäuren $C_2+C_5$
		I	II	III	
1	0.08	—	—	—	—
2	0.11	—	—	—	0.04
3	0.25	—	—	—	—
4	0.45	0.37	0.39	0.37	—
5	0.67	0.66	0.67	0.66	0.66
6	0.81	0.83	0.84	0.84	—
7	0.88	—	—	—	—
8	—	—	—	—	—
9	—	—	—	—	—
10	—	—	—	—	—

C-Zahl	Lit.-Angabe*) <sup>2)</sup>	Laufmittel: Benzol/Ameisensäure/Wasser (1:1:1)			Testsäuren $C_6+C_9$
		I	II	III	
1	0.00	—	—	—	—
2	0.00	—	—	—	—
3	0.01	—	—	—	—
4	0.04	—	—	—	—
5	0.11	0.14	0.12	0.14	—
6	0.26	0.27	0.28	0.28	0.27
7	0.51	0.52	0.52	0.53	—
8	0.77	0.78	0.79	0.78	—
9	0.88	0.87	0.88	0.88	0.87
10	—	0.95	0.94	0.95	—

\*) Whatman-Nr. 1-Papier

Die Säuren von  $C_{12}-C_{19}$  wurden mit Hilfe der Rundfilterchromatographie auf Whatman-Nr. 1-Papier bestimmt. Die ermittelten  $R_F$ -Werte, welche Durchschnittswerte aus je 2—3 Versuchen darstellen, sind in der Tab. 13 zusammengefaßt.

Tab. 13.  $R_F$ -Werte der aus den Fettsäure-methylester-Gemischen der Tab. 11 gewonnenen Fettsäuren  $C_{12}-C_{19}$  auf Whatman-Nr. 1-Papier

C-Zahl	Testgemisch	Säuren I	Säuren II	Säuren III	nach KAUFMANN auf
					Schleicher & Schüll- Papier 2043 b
12	0.80	0.79	0.79	0.80	0.50
13	0.71	0.71	0.73	0.72	—
14	0.66	0.67	0.65	0.67	0.36
15	0.57	0.57	0.59	0.57	—
16	0.51	0.50	0.53	0.51	0.24
17	0.43	0.43	0.46	0.45	—
18	0.36	0.37	0.38	0.37	0.15
19	—	0.28	0.29	—	—

Aus den Versuchsergebnissen der vorliegenden Arbeit geht hervor, daß auch bei der direkten Nitrierung der höhermolekularen Paraffinkohlenwasserstoffe vom Typ des Hexatriacontans die Nitrogruppe keine bestimmte Stellung in der Molekel bevorzugt, sondern alle Wasserstoffatome unter äquimolaren Verhältnissen substituiert. Wie die Chromatogramme erkennen lassen, sind auch hier die drei verschiedenen in vorliegender Arbeit angewendeten Nitrierungsverfahren gleichwertig und haben keinen Einfluß auf die Verteilung des Substituenten in der Molekel. Der Nachweis der Carbonsäuren ist bis zu einer Kettenlänge von  $C_{19}$  geführt worden. Auf die Identifizierung der Fettsäuren über  $C_{19}$ , also der im Rückstand vorhandenen Säuren (vgl. Tab. 11), konnte verzichtet werden, da bei der Ozonisation eines Hexatriacontens dann, wenn z. B. Capronsäure gebildet wird, zwangsläufig auch Melissinsäure mit 30 C-Atomen entstehen muß, was auch aus der Tatsache hervorgeht, daß die Fettsäuren über  $C_{19}$  infolge des hohen Mol.-Gewichtes etwa 70 Gew.-% des Gesamtfettsäuregemisches ausmachen. Die Säuren mit 2 und 3 C-Atomen konnten nicht nachgewiesen werden, weil sie nur in sehr geringen Mengen entstehen und infolge ihrer Wasserlöslichkeit verlorengehen. Auch für die Undecansäure ließ sich kein unmittelbarer Nachweis erbringen und kein  $R_F$ -Wert bestimmen. Diese Säure erscheint bei der Rundfilterchromatographie unter den angenommenen Bedingungen infolge zu geringer Konzentration nicht mehr, während das Auflösungsvermögen der aufsteigenden Methode bei den Hydroxamsäuren mit einer Kettenlänge von  $C_9 - C_{10}$  seine Grenze findet. Wäre die Nitrogruppe ausschließlich an das C-Atom 2 herangetreten, so müßte bei der Ozonisation Hexatriacontanon-(2) entstehen und dieses als Methylketon bei der BAEYER-VILLIGER-Reaktion den Äthylester der Tetratriacontansäure liefern. Bei dessen Hydrolyse hätte eine einheitliche Tetratriacontansäure mit der S.Z. 111 entstehen müssen, die einen völlig einheitlichen außerordentlich hochsiedenden Methylester ergeben hätte. Tatsächlich bildet sich aber ein Säuregemisch von der S.Z. etwa 173 und ein Methylestergemisch, welches bei der Vakuumdestillation in Fraktionen zerlegt werden kann (vgl. Tab. 11). Eine ähnliche Überlegung gilt auch für die Ozonisation des durch Dehydratisierung erhaltenen Hexatriacontengemisches. Hätte nur Hexatriacontanon-(2) vorgelegen, so hätte bei der Dehydratisierung des dazugehörigen Alkohols Hexatriaconten-(1) und Hexatriaconten-(2) im Verhältnis 33:67 entstehen müssen<sup>10</sup>. Diese hätten bei der oxydativen Ozonolyse ein Gemisch der entsprechenden Carbonsäuren, nämlich Penta- und Tetratriacontansäure, ergeben mit einer Säurezahl von 108 und einem Siedebereich der Ester von weit über  $155^\circ$  bei 0.1–1 Torr.

Auch aus diesen Überlegungen ergibt sich eindeutig, daß sich bei der Nitrierung des n-Hexatriacontans die Nitrogruppe gleichmäßig über den ganzen Molekelbereich verteilt. Ob praktisch statistische Verhältnisse herrschen, wie dies seinerzeit bei der Nitrierung des n-Dodecans eindeutig<sup>7</sup> nachgewiesen und bei der Nitrierung des n-Octadecans sehr wahrscheinlich<sup>2</sup> gemacht wurde, ließ sich hier infolge der Vielzahl von bereits 18 verschiedenen Monosubstitutionsprodukten und der Schwierigkeit der Arbeitstechnik bei der Verarbeitung höhermolekularer Verbindungen noch nicht genau ermitteln.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*n*-Hexatriacontan: Dieser Paraffinkohlenwasserstoff wurde mit 70-proz. Ausb. erstmals nach dem Verfahren von BORGSTROM-GARDENER<sup>12)</sup> hergestellt.

In einem mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Schraubenrührer versehenen 2-*l*-Dreihalskolben wird aus 24 g groben Mg-Spänen, 350 ccm trockenem Äther und 288.5 g (1 Mol) *Octadecylchlorid* eine Grignard-Lösung bereitet. Die bisweilen schwer anspringende Reaktion läßt sich durch Zugabe einiger Tropfen Äthylbromid sofort in Gang bringen. Die Mischung wird insgesamt 5 Stdn. auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt.

Hernach wird die Lösung mit 350 ccm Äther verdünnt, der Tropftrichter entfernt und im Verlaufe von 40—45 Min. 150 g feingepulvertes, staubtrockenes *Silberchlorid* in kleinen Portionen unter heftigem Rühren eingetragen. Nach jeder Zugabe siedet das Gemisch auf und wird tief schwarz. Gegen Ende der Reaktion wird zweckmäßig auf dem Dampfbad erhitzt und nach beendeter Silberchloridzugabe noch 2 Stdn. im Sieden gehalten. Die über Nacht festgewordene grauschwarze Masse wird 3 mal mit je 4 *l* Tetrachlorkohlenstoff ausgekocht. Nach dem Abkühlen kristallisiert das *Hexatriacontan* in rein weißen Blättchen aus. Sie werden mit Wasser ausgekocht und durch 8stdg. Erhitzen i. Vak. im Stickstoffstrom völlig getrocknet. Ausb. 179—180 g (72% d. Th.); Schmp. 75.6°,  $n_D^{25}$  1.4356, Br. Z. 0.0.

*Nitrierung des n-Hexatriacontans*

Die Nitrierung nach GRUNDMANN mit überhitztem Salpetersäuredampf bzw. mit Distickstofftetroxyd wurde wie üblich vorgenommen<sup>2,6)</sup>.

Bei der Nitrierung mit überhitztem *Salpetersäuredampf* (Verfahren I) wurden aus 253 g (0.5 Mol) *Hexatriacontan* bei 180—185° im Verlauf von 1 Stde. unter Verwendung von 31.2 g 64-proz. Salpetersäure 263 g Rohnitrierungsprodukt erhalten.

Bei der Nitrierung mit *Distickstofftetroxyd* (Verfahren II) wurden aus 253 g (0.5 Mol) *Hexatriacontan* und 21.5 g  $N_2O_4$  im Verlaufe von 90 Min. bei 180° 255 g Rohnitrierungsprodukt erhalten.

Die Nitrierung nach M. KONOWALOFF (Verfahren III) wurde, wie früher beschrieben, ausgeführt<sup>2)</sup>.

Je 40.5 g *Hexatriacontan* und 25 ccm 13.5-proz. *Salpetersäure* wurden in ein 60 cm langes und etwa 3 cm breites Bombenrohr gefüllt. 5 solche Rohre kamen in einen elektrisch beheizten, mit Öl gefüllten Bombenofen, in dem sie 26 Stdn. der sehr konstanten Temperatur von 160° ausgesetzt waren. Der Ofen wurde ständig in Schaukelbewegung gehalten, um eine innige Durchmischung der Phasen zu gewährleisten. Aus den Röhren wurden insgesamt 204 g Rohnitrierungsprodukt erhalten.

*Aufarbeitung der Rohnitrierungsprodukte:* Die Rohnitrierungsprodukte wurden in 2.5—3 *l* siedendem Petroläther (Siedebereich 30—70°) gelöst. Beim Abkühlen kristallisierte das nicht umgesetzte *Hexatriacontan* aus, während die Nitrierungsprodukte in der Mutterlauge verblieben. Der Kohlenwasserstoff war nach nochmaliger Kristallisation frei von Stickstoffverbindungen. Die vereinigten Petrolätherlösungen wurden eingedampft und durch mehrstündiges Erwärmen i. Vak. von den Resten des Lösungsmittels befreit. Es wurden erhalten nach Verfahren I etwa 100 g (Schmp. 55°;  $n_D^{25}$  1.4412); nach Verfahren II etwa 79.5 g (Schmp. 54 bis 55°;  $n_D^{25}$  1.4414); nach Verfahren III etwa 31 g (Schmp. 54°;  $n_D^{25}$  1.4412).

*Trennung von Mono- und Dinitroprodukten:* Die chromatographische Trennung erfolgte in Glassäulen von 120 cm Länge und einem Volumen von 950—1000 ccm. Sie wurden mit je

<sup>12)</sup> J. H. GARDENER und P. BORGSTROM, J. Amer. chem. Soc. 51, 3375 [1929]; J. H. GARDENER und J. CH. SNYDER, ebenda 62, 2879 [1940].

300 g Kieselgel der Korngröße 0.09–0.1 mm im unteren Teil und 0.1–0.2 mm im oberen Teil gefüllt. Zunächst wurden die Säulen mit 500 ccm Petroläther vorbeefeuchtet. Nach dem restlosen Versickern des Petroläthers wurde die Lösung von 100–120 g Nitroprodukt in 400 ccm Petroläther aufgegeben und die Säule unter einen Stickstoffdruck von 200 Torr gesetzt.

Nach 10–15 Stdn. war das Nitroprodukt in das Gel eingesickert. Hierauf wurde durch neuerliche Zugabe von 400–500 ccm Petroläther entwickelt. Nach Durchlaufen des Entwicklungsmittels wurde das Chromatogramm mit 750–1000 ccm Methanol/Petroläther-Gemisch (1:1) eluiert. Es wurden jeweils 2–4 ccm lösungsmittelfreie Fraktionen aufgefangen und an Hand des Brechungsindex identifiziert (vgl. Abbild. S. 350).

In Tab. 14 sind die Elementaranalysen der Mononitrohexatriacontane zusammengestellt.

Tab. 14. Elementaranalysen  
der nach den Nitrierungsverfahren I, II und III erhaltenen Mononitrohexatriacontane

Mononitrohexatriacontane	C		H		N		O	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
I	78.50	77.95	13.25	13.24	2.52	2.54	5.81	6.33
II	78.50	78.60	13.25	13.07	2.52	2.65	5.81	6.08
III	78.50	78.10	13.25	12.98	2.52	2.34	5.81	6.45

#### Überführung der Mononitrohexatriacontane in die entsprechenden Ketone

1.84 g (0.08 Grammäquiv.) krustenfreies Natrium wurden in 1 l reines n-Propanol eingetragen, anschließend 22 g (0.04 Mol) *Mononitrohexatriacontan*, gelöst in 1 l Methanol, zugefügt und das Gemisch 5 Stdn. auf 60–70° erwärmt. Die intensiv rotbraune Lösung wurde auf 20° abgekühlt und bei dieser Temperatur mit 50 l ozonhaltigem Sauerstoff pro Stde. mit einem Ozongehalt von insgesamt etwa 3.2 g solange begast, bis eine nachgeschaltete Kaliumjodidlösung Jod ausschied.

Wenige Min. nach Beginn der Oxydation schieden sich bereits Kriställchen von *Hexatriacontanon* aus, und die Lösung hellte sich zusehends auf. Nach etwa 1 Stde. war die Reaktion beendet und die Lösung farblos geworden.

Das Keton wurde abgesaugt, mit Aceton gewaschen und zur Entfernung von Nitrit und Nitrat 15 Min. mit 500 ccm Wasser ausgekocht.

Die methanol.-propanol. Lösung wurde mit 10 ccm 10-proz. Natronlauge versetzt, um eventuell vorhandenes Peroxyd zu zerstören, und i. Vak. auf  $\frac{1}{10}$  des ursprünglichen Vol. eingengt. Nach Zusatz von 2 l Wasser konnten noch kleine Mengen nichtumgesetzten Nitrohexatria-

Tab. 15. Elementaranalysen der aus den Mononitrohexatriacontanen (Nitrierungsverfahren I, II und III) gewonnenen Hexatriacontanone

Ketongemisch aus	C		H		O	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
I	83.10	83.26	13.85	13.65	3.08	3.30
II	83.10	82.95	13.85	13.78	3.08	3.27
III	83.10	83.13	13.85	13.90	3.08	3.16

contans zurückgewonnen werden. Bei erneutem Einsatz in die Ozonisation erhielt man abermals etwas Keton. Gesamtausb. 18.9–19 g (91–92% d. Th.) (vgl. Tab. 6).

In Tab. 15 sind die Analysenwerte zusammengestellt.

*Aufklärung der Zusammensetzung des n-Hexatriacontanongemisches**Überführung in Carbonsäuregemische**Weg 1: Abbau nach Baeyer-Villiger<sup>2)</sup>*

80 g *Hexatriacontanongemisch* aus II wurden in 1 l Chloroform gelöst und mit 41.6 g *Benzopersäure* in 900 ccm Chloroform versetzt. Im Verlauf von 3 Wochen wurden weitere 52 g *Benzopersäure* in 3 Portionen zugegeben. Der gesamte Ansatz blieb insgesamt 4 Wochen bei Raumtemperatur im Dunkeln stehen.

Die Benzoesäure und noch vorhandene Benzopersäure wurden durch mehrfaches Ausschütteln mit insgesamt 1250 ccm *n* KOH entfernt. Es bildete sich jeweils eine Emulsion, die sich nur langsam wieder in 2 Schichten trennte. Die Chloroformlösung wurde hernach 2mal mit je 250 ccm Wasser gewaschen. Sie lag in Form einer milchartigen Flüssigkeit vor, aus der sich durch längeres Stehenlassen über wasserfreiem Calciumchlorid das Wasser abschied. Die schwach gelbe Lösung wurde filtriert und das Chloroform auf dem Wasserbad, zuletzt i. Vak., abdestilliert. 83 g (100.5 % d. Th.) Rohestergemisch, Schmp. 49.2°, E. Z. 78.96 (theoret. 197)<sup>13)</sup>.

Zur Trennung der rohen Ester von nicht in Reaktion getretenen Ketonen wurde das Produkt 6mal aus je 1.5 l Aceton umkristallisiert, in welchem die *Hexatriacontanone* praktisch unlöslich sind. Aus den Mutterlaugen erhielt man 38.2 g (46.6 % d. Th.) Estergemisch, Schmp. 28–30°, E. Z. 123.6 (theoret. 197)<sup>13)</sup>.

Da eine quantitative Trennung der Ester von den Ketonen auf diesem Wege nicht möglich war, wurden beide wieder vereinigt (38 g Ester + 35 g Ketone) und mit 100 ccm 10-proz. methanol. Kalilauge 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Hierauf wurde zur Trockne eingedampft und 4mal mit je 750 ccm siedendem Aceton extrahiert. Auf diese Weise konnten die Neutralöle (Alkohole und Ketone) zum Großteil entfernt werden. Die zurückbleibende krümelige, gelbliche Masse wurde mit 100 ccm 25-proz. Schwefelsäure versetzt und die Fettsäuren in 100 ccm Äther aufgenommen. Die wäßr. Lösung wurde 2mal mit je 50 ccm Äther ausgeschüttelt, die vereinigten Ätherlösungen mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther über eine 30 cm lange Kolonne abdestilliert. Ausb. 20.5 g Fettsäuren, S. Z. 172.6, 48.8 g Neutralöl. Dieses zeigte nach Ansäuern und entsprechender Aufarbeitung eine S. Z. von 13.1.

*Weg 2: Oxydative Ozonolyse der aus den Hexatriacontanolen erhältlichen Hexatriacontanongemische*

*Reduktion der Hexatriacontanone mit Lithiumaluminiumhydrid*: 104 g (0.2 Mol) *Hexatriacontanongemisch* (aus I bzw. III) wurden in der Wärme in 2 l über Natrium getrocknetem Dioxan gelöst und bei 70–90° unter intensivem Rühren im Verlauf von 2 Stdn. mit insgesamt 7.6 g (0.2 Mol) feingepulvertem *Lithiumaluminiumhydrid* versetzt. Anschließend wurde 6 Stdn. bei 80° gerührt und darauf der Ansatz 12 Stdn. sich selbst überlassen.

Über dem völlig klaren Dioxan hatte sich eine weißgraue schmierige Masse abgesetzt. Das gesamte Produkt wurde auf 1 kg Eis/Wasser gegossen, mit 500 ccm 5-proz. Schwefelsäure versetzt und filtriert. Durch Auskochen des krümeligen Rückstandes mit 2mal 250 ccm Wasser wurden die letzten Dioxan- und Schwefelsäurereste entfernt. Das nach dem Erstarren farblose, wachsartige, amorphe Produkt von blumigem Geruch wurde durch Filtration in einem Heißwassertrichter von geringen Mengen anorganischer Verunreinigungen befreit. Ausb. aus I: 102.3 g (98 % d. Th.), aus III: 101.6 g (97 % d. Th.). Das Nichtvorhandensein von Keton wurde infrarotspektroskopisch sichergestellt.

*Steirinsäureester der Hexatriacontanole*: In einem mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler versehenen 1-l-Dreihalskolben wurden 104 g (0.2 Mol) *Hexatriacontanongemisch* (aus

<sup>13)</sup> Unter der Annahme des Vorliegens eines etwa äquimolaren Gemisches der theoretisch möglichen *n*-Hexatriacontanone im Ausgangsprodukt für die Baeyer-Villiger-Reaktion.

I bzw. III) in 400ccm Eisessig und 20g Pyridin durch Erwärmen in einem Ölbad gelöst. Anschließend wurden im Verlauf von 1 Stde. 66.5g (0.22 Mol) *Stearoylchlorid* unter Rühren zugegeben. Die Temperatur betrug 100°. Die Mischung verblieb nach beendeter Säurechloridzugabe noch 7 Stdn. auf dieser Temperatur. 3 Stdn. nach Beginn der Umsetzung trat Schichtentrennung ein. Nach beendeter Reaktion wurde der Kolbeninhalt in 2l heißes Wasser gegossen. Das sich sofort flüssig abscheidende Estergemisch wurde nach Abkühlen in 750ccm Hexan aufgenommen und mit 5-proz. Hydrogencarbonatlösung und dest. Wasser gewaschen. Die Hexanlösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Das Estergemisch stellt ein gelbliches schmieriges Produkt von schwachem Geruch dar. Beilsteinprobe auf Chlor negativ. Ausb. aus I bzw. III: 157–158g (100–102% d. Th.).

*Thermische Spaltung des Estergemisches*<sup>10)</sup>: 148.5g *Stearinsäure-hexatriacontylester* (aus I bzw. III) wurden in einem 500-ccm-Dreihalskolben unter vermindertem Druck (280–300 Torr) langsam erhitzt. Die Spaltung begann bei 220°, und die Temperatur wurde im Laufe 1 Stde. allmählich auf 320° gesteigert. In der Vorlage hatten sich 1.2ccm Wasser und 3g eines schmierigen gelben Produktes abgeschieden.

Nach Abkühlen wurde der Kolbeninhalt in 1.5l Propanol gelöst und die Stearinsäure mit festem Natriumhydroxyd durch 1stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad neutralisiert. Die sich bildende graue, schleimige Masse wurde auf dem Wasserbad i. Vak. vom Propanol befreit und das Hexatriacontengemisch durch 3maliges Auskochen mit je 1l Chloroform extrahiert. Der Chloroformrückstand stellt einen schwach grauen, krist. Kuchen dar. Ausb. aus I: 79g; aus III: 81g (82 bzw. 84% d. Th.).

*Ozonisation des Hexatriacontengemisches*: 75g (0.148 Mol) *Hexatriacontengemisch* (aus I bzw. III) wurden in 2l reinem Chloroform in der Wärme gelöst und nach dem Abkühlen auf +5° mit ozonhaltigem Sauerstoff solange begast, bis eine dem Reaktionsgefäß nachgeschaltete Kaliumjodidlösung Jod ausschied. Bei Verwendung von 50l Sauerstoff pro Stde. mit etwa 3.2g *Ozon* dauerte die Reaktion etwa 70 Min. Das Lösungsmittel wurde hierauf i. Vak. bei 20–30° abdestilliert. Ausb. 80–81g (98–99% d. Th.).

*Oxydative Spaltung des Ozonidgemisches*: In einem 2-l-Dreihalskolben, der mit Rührer-Rückflußkühler und Thermometer ausgestattet war, wurden 90g *Silberoxyd* in 1l 3.5-proz. Kalilauge unter gutem Rühren suspendiert und bei 95–100° im Verlauf 1 Stde. 80g *Hexatriaconten-ozonid* (aus I bzw. III) portionsweise eingetragen. Anschließend wurde noch 6 Stdn. bei 90° gerührt. Nach Beendigung der Umsetzung wurde die Seifenlösung mit Hexan bei 50° perforiert und so innerhalb von 5 Stdn. vom Neutralöl befreit. Nach Vertreiben der letzten Hexanreste ließ man der Seifenlösung 135ccm konz. Salpetersäure langsam zutropfen. Das Silberoxyd und Silber lösten sich auf. Nach 3stdg. Rühren wurden die Fettsäuren in Form eines butterähnlichen Kuchens erhalten, der in Äther gelöst wurde. Aus der wäßr. Schicht wurden mit Wasserdampf noch geringe Mengen niederer Fettsäuren isoliert, die aus dem Destillat durch Äther extrahiert wurden. Die Ätherlösungen wurden vereinigt, getrocknet und abdestilliert. Ausb. aus I: 54.7g (65.2% d. Th.), S. Z. 171.3; aus III: 51.3g (62.2% d. Th.), S. Z. 168.6.

Das Neutralöl zeigte nach dem Ansäuern mit verd. Schwefelsäure und entsprechender Aufarbeitung eine S. Z. von 24.76 (I) bzw. 25.42 (III).

#### *Darstellung der Fettsäure-methylester und weitere Aufarbeitung*

Je 20g der *Fettsäuregemische* (aus I, II und III) wurden in 200ccm wasserfreiem Äther gelöst und bei –20° in kleinen Anteilen einer ebenfalls äther. Lösung von 7g *Diazomethan* vorsichtig zugesetzt. Zur Vervollständigung der Reaktion und um überschüss. Diazomethan zu vertreiben, wurde die Lösung dann 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Der Äther wurde anschließend über eine 20-cm-Kolonnen abdestilliert. Ausb. quantitativ.

Das Ergebnis der Vakuumdestillation der verschiedenen Estergemische ist in Tab. 11 angegeben.

Die Herstellung der *Hydroxamsäuren* aus den *Fractionen 1 und 2* und ihre *papierchromatographische Trennung* wurden genau so durchgeführt wie in der IX. Mitteil.<sup>2)</sup> beschrieben. Die  $R_F$ -Werte sind in Tab. 12 aufgeführt.

Die *Verseifung der Methylesterfraktion 3* geschah so, daß je 1.5 g Methylester mit 25ccm 10-proz. methanol. Kalilauge 3 Stdn. gekocht wurde. Die Seifenlösung wurde anschließend 2 mal mit je 50ccm Petroläther ausgeschüttelt. Durch Ansäuern mit 25-proz. Schwefelsäure wurden die *Fettsäuren* in Freiheit gesetzt und in 50ccm Petroläther aufgenommen. Nach Ausschütteln mit Wasser und Trocknen mit Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel abgedampft. Ausb. 1.25–1.32 g; S. Z. I 218.4; II 235.7; III 211.1.

Je 1 g dieser Säuregemische wurde in 10ccm Benzol gelöst, und 0.1–0.12ccm, entsprechend 0.01–0.012 g, wurden für die *Rundfilterchromatographie* verwendet.

---

## HORST BÖHME, HEINZ-WILHELM GOUBEAUD und HANS-DIETRICH STACHEL

### Über Acetyl-schwefelchlorid und Trichloracetyl-schwefelchlorid

Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)  
(Eingegangen am 20. Oktober 1958)

Acetyl-schwefelchlorid läßt sich durch Vereinigen äquimolarer Mengen Diacetyl-sulfid und Sulfurylchlorid bei  $-30^\circ$  gewinnen. Bei der Chlorolyse von Acetyl-trichloracetyl-sulfid entsteht Acetylchlorid neben Trichloracetyl-schwefelchlorid, dessen Eigenschaften beschrieben werden.

Vor einiger Zeit konnte gezeigt werden<sup>1)</sup>, daß bei der Umsetzung von Diacetyl-sulfid (I) mit Chlor in Tetrachlorkohlenstoff neben Acetylchlorid Acetyl-schwefelchlorid (II) entsteht, das sehr reaktionsfähig ist und sich zur Einführung der Acetylmercaptogruppe in die verschiedensten Verbindungen eignet<sup>2)</sup>. Bei der präparativen Darstellung auf diesem Wege ergaben sich aber gelegentlich Schwierigkeiten, so daß wir nach einer zuverlässigeren und schneller durchführbaren Gewinnungsart suchten. Zunächst gelang uns eine entscheidende Verbesserung bei der Darstellung des Diacetylsulfids (I). Aufbauend auf der Darstellungsmethode für Thioessigsäure durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Acetanhydrid bei Gegenwart basischer

<sup>1)</sup> H. BÖHME und M. CLEMENT, Liebigs Ann. Chem. **576**, 61 [1952].

<sup>2)</sup> Z. B. H. BÖHME, F. FREIMUTH und E. MUNDLOS, Chem. Ber. **87**, 1661 [1954]; H. BÖHME und G. ZINNER, Liebigs Ann. Chem. **585**, 142 [1954]; H. BÖHME, H. BEZZENBERGER und H.-D. STACHEL, Liebigs Ann. Chem. **602**, 1 [1957].

<sup>3)</sup> E. K. ELLINGBOE, Amer. Pat. 2412036 der E. I. DU PONT DE NEMOURS & CO, C. **1947**, 927; H. BEHRINGER und H. W. STEIN, Dtsch. Bundes-Pat. 800412; C. **1951** II, 746; B. SJÖBERG, Svensk kem. Tidskr. **63**, 90 [1951].