

„7-Min.-Phosphat“:

Min.	4	7	15	30	45	60	$\infty$
%H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	20	32	57	79	89	95	99

7. *Mono-Natriumsalz der Phosphomilchsäure*: 1.4 g VI wurden wie oben hydriert. Nach Aufnahme von 185 ccm Wasserstoff blieb die Reaktion stehen, es wurde filtriert, bei 20° i. Vak. zur Trockne eingedampft, in 40 ccm Methanol aufgenommen, vom Unlöslichen abfiltriert und mit Äther gefällt. Ausb. 0.60 g (62 % d. Th.). Das Salz ist hygroskopisch. Im Spektrum fehlt die C=C-Valenzschwingung.

GERHARD GEISELER, FRIEDRICH ASINGER und HELMUT WIEN<sup>1)</sup>

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

### Die Substitutionsverhältnisse bei der durch Ozon katalysierten Oxydation von n-Octadecan mit Sauerstoff

Aus der Organischen Abteilung der Leuna-Werke  
und dem Institut für Organische Chemie der Universität Halle  
(Eingegangen am 22. Dezember 1958)

n-Octadecan wurde bei 30° mit ozonhaltigem Sauerstoff und geringen Umsätzen oxydiert. Der sauerstoffhaltige, nicht saure Anteil mit 18 C-Atomen in der Molekel, der in seiner Gesamtheit in Octadecanole bzw. Octadecanone übergeführt wurde, erwies sich als Gemisch aller theoretisch möglichen Isomeren, was einen gleichmäßigen Angriff des Sauerstoffs auf sämtliche Methylengruppen des Octadecans zum Ausdruck bringt. Die Versuche bestätigten erneut, daß auch die Primärreaktion bei der Paraffinoxydation den statistischen Substitutionsgesetzmäßigkeiten folgt, wobei mit großer Wahrscheinlichkeit zunächst die theoretisch möglichen Hydroperoxyde gebildet werden. — Die Untersuchung des als Nebenprodukt erhaltenen Fettsäuregemisches ergab, daß alle theoretisch möglichen Säuren entstehen, die Stearinsäure aber in größerer Menge vorhanden ist als die anderen Säuren. Dieses Ergebnis findet seine Erklärung durch die Tatsache, daß auf Grund der kleineren Umsätze die Bildung niederer Fettsäuren auf dem Wege über die sek. Hydroperoxyde noch gering ist. Die Stearinsäure hingegen entsteht unmittelbar aus dem primären Octadecylhydroperoxyd.

Vor einiger Zeit haben wir in einer Reihe von Arbeiten gezeigt, daß die Reaktionsfähigkeit funktioneller Gruppen in Paraffinkohlenwasserstoffen unter Umständen ganz wesentlich von der Stellung in der Molekel abhängt<sup>3)</sup>. Wir konnten weiterhin

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

<sup>2)</sup> X. Mittel.: F. ASINGER, G. GEISELER und H.-J. SCHULTZE, Chem. Ber. 92, 347 [1959].

feststellen, daß sich z. T. auch die Löslichkeit bestimmter Derivate von Paraffinkohlenwasserstoffen, gleiche C-Zahl vorausgesetzt, ebenfalls stark mit der Stellung der Funktion ändert.

So fanden wir z. B., daß sich die Sättigungslöslichkeit von Semicarbazonen bei 20° in Abhängigkeit von der Stellung der Semicarbazidgruppe um das 15–30fache unterscheiden kann<sup>4)</sup>.

Zahlreiche systematische Versuche an anderen stellungsisomeren Verbindungen, die unsere Kenntnisse über die Abhängigkeit der Reaktionsfähigkeit bzw. der Löslichkeit von Derivaten der Paraffinkohlenwasserstoffe gleicher C-Zahl, aber verschiedener Stellung der funktionellen Gruppe vertiefen sollen, sind im Gange. Wir werden darüber zur gegebenen Zeit berichten.

Diese Tatsachen konnten wir zur Erklärung der Fehlresultate verschiedener Forscher bei den Bemühungen zur Aufklärung der Substitutionsverhältnisse bei den Paraffinkohlenwasserstoffen heranziehen.

So gelang es uns zu klären, warum M. KONOWALOFF<sup>5)</sup>, CH. GRUNDMANN<sup>6)</sup> sowie S. S. NAMETKIN und Mitarbb.<sup>7)</sup> zu ihren unrichtigen Resultaten über die Nitrierung von Paraffinkohlenwasserstoffen gelangten, wonach die Nitrogruppe vorzugsweise oder ausschließlich an das Kohlenstoffatom 2 tritt und andere stellungsisomere Nitroparaffine nicht gebildet werden<sup>8)</sup>. Damit war auch für die Nitrierung der höhermolekularen geradkettigen Paraffinkohlenwasserstoffe endgültig entschieden, daß genauso wie bei der Chlorierung<sup>9)</sup>, Sulfochlorierung<sup>10)</sup> und Sulfoxydation<sup>11)</sup> der Substituent sich praktisch mit statistischer Gesetzmäßigkeit gleichmäßig über sämtliche Methylengruppen verteilt und eine bevorzugte Substitution am C-Atom 2 nicht stattfindet.

Für die Oxydation der n-Paraffine, die im Endeffekt unter Bruch des Kohlenstoffgerüsts zur Bildung von Fettsäuren verschiedenster Kettenlänge führt, deren erste Phase aber wahrscheinlich in hohem Maße in einer Hydroperoxylierung und damit in einer Substitutionsreaktion besteht, müßten die gleichen Gesetzmäßigkeiten herrschen.

Bei der Primärreaktion der Oxydation ist daher eine praktisch statistische Verteilung der Hydroperoxygruppe über sämtliche Methylengruppen zu erwarten. Nur die Bildung des primären Hydroperoxydes sollte wegen der Reaktionsträgheit des primär gebundenen Wasserstoffatoms der Methylgruppe auch hier stark verzögert sein, wie bei allen anderen Substitutionsprozessen.

<sup>3)</sup> 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]; F. ASINGER, G. GEISELER und M. HOPPE, ebenda 90, 114 [1957]; F. ASINGER, G. GEISELER und P. LAUE, ebenda 90, 485 [1957]; G. GEISELER und F. ASINGER, ebenda 90, 1786 [1957]; G. GEISELER und F. ASINGER, ebenda 90, 1790 [1957]; F. ASINGER, G. GEISELER und W.-D. WIRTH, ebenda 90, 1987 [1957]; F. ASINGER, G. GEISELER und H.-J. SCHULTZE, ebenda 92, 347 [1959].

<sup>4)</sup> F. ASINGER, G. GEISELER und P. LAUE, Chem. Ber. 90, 485 [1957].

<sup>5)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 26, IV (Ref.) 878 [1893].

<sup>6)</sup> Chemie 56, 159 [1943]; Franz. Pat. 874 721; C. 1943 I, 677.

<sup>7)</sup> S. S. NAMETKIN, S. S. NIFONTOWA und R. JA. SUSCHTSCHIK, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 70, 241 [1950]; C. A. 45, 6568 [1951].

<sup>8)</sup> F. ASINGER, G. GEISELER und W.-D. WIRTH, Chem. Ber. 90, 1987 [1957]; F. ASINGER, G. GEISELER und H.-J. SCHULTZE, ebenda 92, 347 [1959].

<sup>9)</sup> F. ASINGER, Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 668 [1942].

<sup>10)</sup> F. ASINGER, Ber. dtsh. chem. Ges. 77, 191 [1944].

<sup>11)</sup> F. ASINGER, G. GEISELER und H. ECKOLDT, Chem. Ber. 89, 1037 [1956].

Neben den frühesten Auffassungen von A. GRÜN<sup>12)</sup>, daß der Sauerstoff in der Molekelmitte angreift und den neuesten Ergebnissen von E. LEIBNITZ und Mitarbb.<sup>13)</sup>, die einen bevorzugten Angriff des Sauerstoffs an der Methylgruppe annehmen, findet man häufig auch die Meinung vertreten, daß der Sauerstoff nur das C-Atom 2 angreift und daß es daher primär ausschließlich zur Bildung von Alkyl-(2)-hydroperoxyden kommt<sup>14)</sup>.

Nach den Untersuchungen von E. JANTZEN und Mitarbb.<sup>15)</sup> und besonders von G. WIETZEL<sup>16)</sup> an Hand eines einheitlichen Paraffins ergab sich übereinstimmend, daß bei der Oxydation alle Methylengruppen etwa gleichmäßig angegriffen werden. Wenn die einzelnen theoretisch zu erwartenden Säuren nicht in äquimolaren Konzentrationen auftreten, sondern die kürzerkettigen etwas bevorzugt gebildet werden, so ist dies nach den obengenannten Autoren darauf zurückzuführen, daß die höhermolekularen Säuren ebenfalls einem oxydativen Abbau zu kleineren Bruchstücken unterliegen<sup>17)</sup>.

1953 griffen J. L. BENTON und M. M. WIRTH<sup>18)</sup> das Substitutionsproblem bei der Paraffinoxydation abermals auf. Sie oxydierten n-Decan unter möglicher Erhaltung des Kohlenstoffgerüsts bei 145°, führten die Hydroperoxyde durch katalytische Hydrierung in die entsprechenden Alkohole über und fanden auf infrarotspektroskopischem Wege mit Hilfe geeigneter Vergleichssubstanzen, daß alle sek. n-Decanole in etwa gleichen Anteilen vorlagen. Sie zeigten damit erstmals an Hand der nichtsäuren Bestandteile eines Oxydats, daß eine bevorzugte Oxydation an irgendeiner Stelle der Kohlenwasserstoffmolekel nicht stattfindet und daß ein statistischer Angriff des Sauerstoffs angenommen werden muß.

Damit in Übereinstimmung stehen die Resultate von W. PRITZKOW und K. A. MÜLLER<sup>19)</sup>, die am Beispiel der Oxydation von n-Heptan, n-Decan und n-Dodecan bei etwa 130° und bei 2–3at ebenfalls, aber auf ganz anderem Wege wie BENTON und WIRTH<sup>18)</sup> einen statistischen Angriff des Sauerstoffs beweisen konnten.

Zu etwa gleicher Zeit berichteten W. K. ZYSKOWSKI und Mitarbb.<sup>14)</sup> über Versuche, deren Ergebnis mit den Feststellungen von K. J. IWANOFF und Mitarbb.<sup>14)</sup> übereinstimmten, daß nämlich der Sauerstoffangriff am C-Atom 2 erfolgt.

Auf Grund unserer Arbeiten über die Abhängigkeit der Umsetzungsgeschwindigkeit von Semicarbazid mit stellungsisomeren Octanonon und über die großen Löslichkeitsunterschiede der verschiedenen Octanonsemicarbazone konnten wir die Fehlerquellen in den Arbeiten von IWANOFF und Mitarbb. aufdecken<sup>20)</sup>, und erst kürzlich hat W. LANGENBECK<sup>21)</sup> in einem Diskussionsbeitrag zur Arbeit von ZYSKOWSKI und Mitarbb. festgestellt, daß deren abweichende Resultate auf einer fehlerhaften Auslegung ihrer Versuchsergebnisse beruhen.

Damit können die Ansichten, daß eine bevorzugte Substitution am C-Atom 2 vor sich geht, als widerlegt gelten.

<sup>12)</sup> A. GRÜN, Ber. dtsch. chem. Ges. 53, 995 [1920]; A. H. SALWAY und P. H. WILLIAMS, J. chem. Soc. [London] 121, 1343 [1922]; C. 1923 I, 36.

<sup>13)</sup> E. LEIBNITZ und Mitarbb., J. prakt. Chem. [4] 1, 337 [1955]; 3, 26 [1956]; 4, 215, 244 [1957]; 6, 145 [1958]; vgl. auch J. C. POPE, F. D. DYKSTRA und G. EDGAR, J. Amer. chem. Soc. 51, 1875, 2203, 2213 [1929].

<sup>14)</sup> K. J. IWANOFF, V. K. SAWINOWA und V. P. SCHACHOWSKAJA, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 72, 903 [1950]; C. A. 44, 8316 [1950]; W. K. ZYSKOWSKI, Z. N. SCHTSCHEGLOWA und E. M. NEBYLOWA, Chem. u. Technolog. d. Brennstoffe UdSSR 1956, Nr. 6, 9–14.

<sup>15)</sup> E. JANTZEN, W. RHEINHEIMER und W. ASCHE, Fette u. Seifen 45, 338, 613 [1938].

<sup>16)</sup> G. WIETZEL, Fette u. Seifen 46, 21 [1939].

<sup>17)</sup> Vgl. L. MANNES, Chemie 57, 6 [1944].

<sup>18)</sup> Nature [London] 171, 269 [1953].

<sup>19)</sup> Liebigs Ann. Chem. 597, 167 [1956].

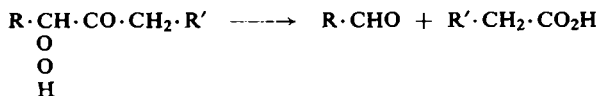
<sup>20)</sup> F. ASINGER, G. GEISELER und P. LAUE, Chem. Ber. 90, 485 [1957].

<sup>21)</sup> W. LANGENBECK, Chem. Techn. 10, (1) 42 [1958].

Gegen die Annahme eines ausschließlichen Angriffs des Sauerstoffs am Kohlenwasserstoffende, also an der Methylgruppe, wie E. LEIBNITZ und Mitarbb.<sup>13)</sup> glauben, ist folgendes einzuwenden:

Legt man den von W. LANGENBECK und W. PRITZKOW<sup>22)</sup> aufgestellten Reaktionsmechanismus der Paraffinoxydation zugrunde, dessen erste Phase in der schon von A. RIECHE angenommenen Hydroperoxylierung besteht<sup>23)</sup>, so hat man bei der Einwirkung von Sauerstoff auf einen höhermolekularen Paraffinkohlenwasserstoff in überwiegenderem Ausmaß sek. Hydroperoxyde und in geringerer Menge primäre Hydroperoxyde zu erwarten. Die Bildung sek. Hydroperoxyde ist aus zwei Gründen bevorzugt, einmal, weil die Methylengruppen gegenüber den Methylgruppen in höhermolekularen Paraffinkohlenwasserstoffen zahlenmäßig stark überwiegen, und zum anderen, weil die sek. Wasserstoffatome bei allen Substitutionsreaktionen, so auch bei der Hydroperoxylierung, reaktionsfähiger sind als die primären<sup>24)</sup>.

Der zweite Schritt der Paraffinoxydation besteht nun in Sekundärreaktionen der primären und sekundären Hydroperoxyde. Während aus den primären Hydroperoxyden neben anderen Reaktionsprodukten, wie z. B. Estern und Alkoholen, direkt die Hauptreaktionsprodukte, nämlich Carbonsäuren gleicher C-Zahl wie das Ausgangsparaffin und Wasserstoff, entstehen ( $R \cdot CH_2OOH \rightarrow R \cdot CO_2H + H_2$ <sup>25)</sup>), liefern die sek. Hydroperoxyde nach W. LANGENBECK und W. PRITZKOW<sup>22)</sup> in erster Linie Ketone und daneben Alkohole. Das als Hauptreaktionsprodukt entstehende Keton wird dann nach einem auch schon von A. RIECHE<sup>23)</sup> angenommenen Mechanismus in  $\alpha$ -Stellung hydroperoxyliert und zerfällt schließlich in Säure und Aldehyd, eine Reihenfolge, die von W. PRITZKOW auch experimentell bestätigt wurde<sup>26)</sup>.



Wenn man berücksichtigt, daß die Zersetzung der primären Hydroperoxyde schneller verläuft als die der sekundären<sup>27)</sup> und zudem noch sofort zu Säuren gleicher C-Zahl führt, während die sekundären Hydroperoxyde erst in Ketone zerfallen, die, um Säuren mit allerdings kürzerer Kette liefern zu können, abermals hydroperoxyliert werden müssen, dann ist es nicht verwunderlich, daß in den Anfängen der Oxydation die Fettsäure mit der gleichen C-Zahl wie das Ausgangsparaffin in relativ hohen Konzentrationen nachweisbar ist<sup>13)</sup>, obwohl die primären Hydroperoxyde gegenüber den sekundären in erheblich kleineren Konzentrationen vorhanden sind. Man darf daher aus diesen zu Beginn der Oxydation ablaufenden Vorgängen nicht auf einen bevorzugten oder gar ausschließlichen Angriff des Sauerstoffs auf die Methylgruppe

<sup>22)</sup> Chem. Techn. 2, 116 [1950]; 4, 391 [1952]; Fette u. Seifen einschl. Anstrichmittel 55, 435, 506 [1953].

<sup>23)</sup> Angew. Chem. 50, 520 [1937]; 51, 707 [1938].

<sup>24)</sup> Vgl. C. F. CULLIS, Petroleum [London] 1958, 49–52; R. BURT, F. B. EBEID und G. J. MINKOFF, Nature [London] 180, 188 [1957].

<sup>25)</sup> C. F. WURSTER jr., L. J. DURHAM und H. S. MOSHER, J. Amer. chem. Soc. 80, 327 [1958].

<sup>26)</sup> Chem. Ber. 87, 1668 [1954].

<sup>27)</sup> L. J. DURHAM, C. F. WURSTER jr. und H. S. MOSHER, J. Amer. chem. Soc. 80, 332 [1958].

schließen und die Bildung der Fettsäuren mit niedrigerer C-Zahl durch weiteren Sauerstoffangriff auf die theoretisch höchstmolekulare Fettsäure erklären<sup>13)</sup>.

Es ist neben der Untersuchung der bei der Oxydation auftretenden Säuren nötig, sich auch mit der Zusammensetzung der sauerstoffhaltigen Reaktionsprodukte, den Ketonen und Alkoholen gleicher C-Zahl wie das Ausgangsparaffin, zu befassen, wie dies J. L. BENTON und M. M. WIRTH<sup>18)</sup> bzw. W. PRITZKOW und K. A. MÜLLER<sup>19)</sup> getan haben.

Neuerdings haben A. N. BASCHKIROFF und Mitarbb.<sup>28)</sup> berichtet, daß bei der Oxydation der n-Paraffine in flüssiger Phase bei 165–170° in Gegenwart von Borsäure vorwiegend sek. Alkohole gleicher Kettenlänge entstehen und daß diese ein Gemisch sämtlicher stellungs-isomerer Alkohole in etwa äquimolaren Mengen darstellen.

Wenn man auch den Ablauf der Oxydation von Paraffinkohlenwasserstoffen mit anderen Oxydationsmitteln als Sauerstoff, wie z. B. Chromylchlorid oder Chromsäure, vielleicht nicht streng vergleichen darf, so bietet er doch interessante Parallelen zum sonstigen Verhalten der Paraffinkohlenwasserstoffe bei Substitutionsreaktionen.

C. C. HOBBS jr. und B. HOUSTON<sup>29)</sup> fanden, daß bei der Zersetzung des Komplexes aus n-Hexan und Chromylchlorid mit Wasser ein Gemisch aus Hexanon-(2) und -(3) erhalten wird, und J. ROČEK<sup>30)</sup> zeigte bei der Untersuchung der Chromsäureoxydation von n-Paraffinen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit unter konstanten Bedingungen proportional der Anzahl von Methylengruppen ist, ein Resultat, welches nur verständlich erscheint, wenn alle Methylengruppen mit der gleichen Geschwindigkeit angegriffen werden.

Zur nochmaligen Erhärtung der bisherigen Versuchsergebnisse jener Autoren<sup>18, 19)</sup>, die einen statistischen Angriff des Sauerstoffs auf den Paraffinkohlenwasserstoff feststellten, haben wir weitere Oxydationsversuche mit reinem n-Octadecan angestellt. Zwei Überlegungen waren dabei maßgebend: Einmal sollte die Oxydation bei möglichst geringen Umsätzen und milden Temperaturen vorgenommen werden, um einen Abbau des Kohlenstoffgerüsts weitgehend zu vermeiden. Weiterhin wollten wir in dem unvermeidlichen Säureanfall die Verteilung der einzelnen Fettsäuren nach C-Zahlen feststellen. Durch ozonkatalysierte Oxydation bei 30° war es möglich, der ersten Forderung gerecht zu werden.

#### HERSTELLUNG UND OZONKATALYSIERTE OXYDATION DES n-OCTADECANS

Um Neben- oder Folgereaktionen auf Grund irgendwelcher Verunreinigungen des Ausgangskohlenwasserstoffs soweit wie möglich zu vermeiden, wurde das für die vorliegende Untersuchung benötigte n-Octadecan auf synthetischem Wege aus 1-Chlor-n-octadecan durch Grignardierung und anschließende Hydrolyse des Reaktionsproduktes hergestellt<sup>31)</sup>. Geringe Anteile von n-Octadecen<sup>32)</sup> im Destillat ließen sich durch drucklose Hydrierung über einen Cr/Ni-Katalysator bei 110–120° vollständig entfernen. Das in kleiner Menge als Nebenprodukt infolge WURTZ-GRIGNARD-Reaktion gebildete n-Hexatriacontan<sup>33)</sup> verblieb bei der destillativen Reinigung des Reaktionsproduktes im Rückstand.

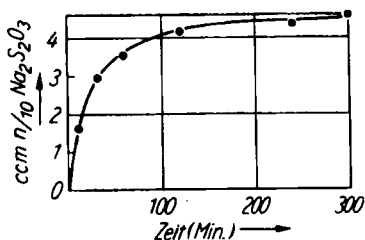
<sup>28)</sup> A. N. BASCHKIROFF, W. W. KAMSOLKIN, K. M. SSOKINA und T. P. ANDREJEWA, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 119, 705 [1958]. <sup>29)</sup> J. Amer. chem. Soc. 76, 1254 [1954].

<sup>30)</sup> Collect. czechoslov. chem. Commun. 22, 1519 [1957]; C. 1958, 5917.

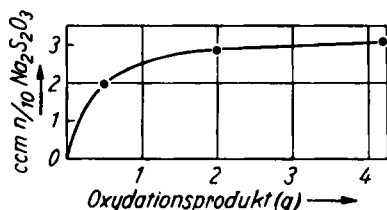
<sup>31)</sup> J. HOUBEN, Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 3083 [1903]. <sup>32)</sup> E. SPÄTH, Mh. Chem. 34, 1965 [1913].

<sup>33)</sup> TISSIER und V. GRIGNARD, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 132, 835 [1901] (s. auch l. c.<sup>31)</sup>).

Die Oxydation sollte, wie schon eingangs hervorgehoben, unter Bedingungen verlaufen, die bei minimalster Kettenspaltung einen befriedigenden Umsatz ermöglichen. Wie Vorversuche mit n-Decan gezeigt haben, ist es aber auch unter schonendsten Bedingungen, also bei tiefen Temperaturen, nicht zu vermeiden, daß erhebliche Anteile der primären Oxydationsprodukte unter Bildung niederer Fettsäuren weiteroxydiert werden. Wir haben daher unter Verzicht auf ein eventuell störend wirkendes Lösungsmittel wenig oberhalb des Schmelzpunktes des n-Octadecans gearbeitet. Bei 30° konnten durch Begasung von 250 ccm n-Octadecan mit stündlich 40 l 3 Vol.-% Ozon enthaltendem Sauerstoff in 4 Std. nahezu 3% des Kohlenwasserstoffs oxydiert werden. Das Reaktionsprodukt setzte sich aus etwa 30 Gew.-% Fettsäuren und 70 Gew.-% nichtsauren sauerstoffhaltigen Verbindungen zusammen. Zur Prüfung, ob es möglich ist, durch Variation der Versuchszeit den relativen Anteil der Fettsäuren zu senken, wurde in Abhängigkeit von der Zeit der Gesamtperoxydgehalt des Reaktionsproduktes bestimmt. Wie Abbild. 1 erkennen läßt, nimmt der Peroxydgehalt in den ersten 30 bis 60 Min. linear zu und steigt dann im weiteren Verlauf der Reaktion nur noch wenig an. Reaktionstemperaturen, die 20° höher oder niedriger liegen, bringen keine Änderung im charakteristischen Verlauf der Kurve. Dies zeigt sich auch daran, daß zwischen Peroxydgehalt und gebildeter Menge Oxydationsprodukt keine Proportionalität besteht (Abbild. 2).



Abbild. 1. Gesamtperoxydgehalt des Oxydationsproduktes von n-Octadecan in Abhängigkeit von der Zeit



Abbild. 2. Beziehung zwischen Peroxydgehalt und Menge des bei der Oxydation von n-Octadecan gebildeten Oxydationsproduktes

Daraus ist zu erkennen, daß schon sehr bald ein stationärer Zustand erreicht wird und daß von diesem Zeitpunkt ab die Oxydationsprodukte bei nicht zu großen Umsätzen die obige Zusammensetzung zeigen. Nur bei kürzeren Reaktionszeiten, die dem linearen Anteil der Peroxydkurven entsprechen, ist mit einem prozentual geringeren Fettsäuregehalt zu rechnen. Da dann jedoch maximal nur etwa 0.7% Umsatz erreicht werden, mußte vor allem im Hinblick auf merkliche Fehlerquellen bei der folgenden Produktuntersuchung darauf verzichtet werden, in dieser an und für sich wünschenswerten Weise zu arbeiten.

#### AUFARBEITUNG DES OXYDATES

Aus dem Reaktionsprodukt wurden zunächst die Fettsäuren durch Ausschütteln mit Alkali abgetrennt. Die dabei auftretende sehr lästige Emulsionsbildung kann nahezu vollständig durch Verwendung einer 10% Isopropylalkohol enthaltenden 1 n KOH vermieden werden. Nach Ansäuern der mehrfach mit Petroläther ge-

waschenen Seifenlösung mit verd. Schwefelsäure schieden sich die wasserunlöslichen Fettsäuren ab. Die verbliebene wäßrige Lösung wurde darauf neutralisiert und bis zur Trockne eingedampft. Aus dem Rückstand ließ sich nach erneutem Ansäuern und Ausschütteln mit Petroläther ein Teil der niederen wasserlöslichen Säuren isolieren.

Das von den Fettsäuren befreite Oxydat bestand zu etwa 80% aus Ketonen und zu 15% aus Alkoholen. Außerdem waren geringe Mengen Ester sowie Disubstitutionsprodukte zugegen. Zur quantitativen Abtrennung der Reaktionsprodukte von nicht umgesetztem Octadecan wählten wir die chromatographische Methode. Zuvor wurde der Ketonanteil des Reaktionsproduktes durch Hydrierung mit Lithiumaluminiumhydrid in die entsprechenden Alkohole übergeführt<sup>34)</sup>, da letztere mittels Silicagels besonders leicht und quantitativ aus Kohlenwasserstoffen isoliert werden können.

Es gelang auf diese Weise, ein 90-proz. Alkoholgemisch zu erhalten. Das zurückgewonnene n-Octadecan war praktisch frei von sauerstoffhaltigen Verbindungen. Die Alkohole wurden darauf durch Oxydation mit wäßriger Kaliumdichromatlösung<sup>35)</sup> nahezu quantitativ in die entsprechenden Ketone übergeführt und diese zur Ermittlung der Zusammensetzung in gleicher Weise wie bei früheren Untersuchungen der BAEYER-VILLIGER-Reaktion<sup>8)</sup> unterworfen. Wir verwendeten auch hier wieder Benzopersäure als Oxydationsmittel und machten erneut die Feststellung, daß nur etwa 50% der Ketone in Ester übergeführt werden, auch wenn die Persäure im Überschuß zugegen ist. Da aber die Oxydation aller Ketone nahezu mit gleicher Geschwindigkeit erfolgt<sup>4)</sup>, somit keines der Isomeren im Ketongemisch bevorzugt wird, war es nicht unbedingt erforderlich, die BAEYER-VILLIGER-Reaktion quantitativ verlaufen zu lassen. Das auf diese Weise erhaltene Estergemisch wurde mit methanol. Kalilauge verseift, die gewonnenen Säuren ohne vorherige Fraktionierung papierchromatographisch identifiziert. Die niederen Säuren von C<sub>2</sub> bis C<sub>7</sub> wurden als Hydroxamsäuren nachgewiesen<sup>36)</sup>. Zu ihrer Herstellung wurde wie üblich das Säure-

Tab. 1.  $R_F$ -Werte der Hydroxamsäuren von C<sub>1</sub>—C<sub>7</sub> aus dem Produkt der BAEYER-VILLIGER-Reaktion  
Laufmittel n-Octanol/Ameisensäure/Wasser, Temp. 23°

C-Zahl	Hydroxamsäuren aus dem BAEYER-VILLIGER-Produkt Whatman Nr. 1	Hydroxamsäuren nach THOMPSON <sup>36)</sup> Whatman Nr. 1
1	—	0.08
2	0.18	0.11
3	0.26	0.25
4	0.45	0.45
5	0.62	0.67
6	0.79	0.81
7	0.89	0.88

<sup>34)</sup> Vgl. N. G. GAYLORD, Reduktionen mit komplexen Metallhydriden, Interscience Publishers, Inc. New York, Interscience Publishers, Ltd., London 1956.

<sup>35)</sup> M. L. SHERILL, J. Amer. chem. Soc. **52**, 1990 [1930].

<sup>36)</sup> A. R. THOMPSON, Austral. J. sci. Res., Ser. B **4**, 180 [1951]; W. PRITZKOW und K. H. MÜLLER, Liebigs Ann. Chem. **597**, 167 [1956]; F. ASINGER, G. GEISELER und W.-D. WIRTH, Chem. Ber. **90**, 1987 [1957].

gemisch mit Diazomethan verestert und das Estergemisch mit freiem Hydroxylamin zur Reaktion gebracht. Die papierchromatographische Trennung erfolgte auf Whatman-Papier Nr. 1, wobei mit n-Octanol/Ameisensäure/Wasser als Laufmittel absteigend gearbeitet wurde. In Tab. 1 sind die ermittelten  $R_F$ -Werte zusammengestellt. Die Übereinstimmung mit vergleichbaren Literaturwerten ist befriedigend.

Arbeitet man mit Benzol/Ameisensäure/Wasser als Lösungsmittel, und zwar aufsteigend, so können auch die Hydroxamsäuren bis  $C_{10}$  nachgewiesen werden, jedoch sind die auf diese Weise erzielbaren Ergebnisse nur schlecht reproduzierbar. Wir haben daher davon Abstand genommen, die höheren Fettsäuren auf dem Wege über ihre Hydroxamsäuren zu identifizieren. Mit Erfolg konnten die freien höheren Säuren mit Hilfe der Rundfilterchromatographie getrennt werden. Wir lehnten uns an die Arbeitsweise von G. ZIMMERMANN und K. NEHRING<sup>37)</sup> und H. WAGNER, L. ABISCH und K. BERNHARD<sup>38)</sup> an, verwendeten Whatman-Papier und benutzten als stationäre Phase ein Schwerbenzin (190–220°) und als mobile Phase konz. Essigsäure<sup>39)</sup>. Mit 70-proz. Essigsäure konnten die Säuren von  $C_8$  bis  $C_{12}$  und mit 90-proz. die höheren Säuren von  $C_{11}$  bis  $C_{17}$  getrennt werden. Die Auswertung der Chromatogramme führte zu den in Tab. 2 aufgeführten  $R_F$ -Werten. Sie stellen das Mittel aus wenigstens 5 Versuchen dar.

Tab. 2.  $R_F$ -Werte der Fettsäuren aus dem Produkt der BAEYER-VILLIGER-Reaktion auf Whatman-Papier, Temp. 26°

C-Zahl	70-proz. Säure	90-proz. Säure	
	Säuren aus dem BAEYER-VILLIGER- Reaktionsprodukt	Säuren aus dem BAEYER-VILLIGER- Reaktionsprodukt	Literaturwerte auf Whatman Nr. 1 <sup>2)</sup>
8	0.79	—	—
9	0.72	—	—
10	0.62	—	—
11	0.53	0.81	—
12	0.42	0.76	0.79
13	—	0.69	0.71
14	—	0.62	0.66
15	—	0.55	0.58
16	—	0.45	0.52
17	—	0.45	0.44

Es fiel auf, daß der innerste Ring sehr stark und breit ausgeprägt war und einen mittleren  $R_F$ -Wert hatte, der zwischen  $C_{16}$  und  $C_{17}$  lag. Zur Klärung dieses Verhaltens haben wir ein Testgemisch der drei Säuren  $C_{17}$ ,  $C_{16}$  und  $C_{15}$  der Zusammensetzung 0.2:1:1, also mit absichtlich geringer Menge an  $C_{17}$ -Säure, untersucht. Es ergaben sich zwei Ringe, von denen der äußere der  $C_{15}$ -Säure zugeordnet werden konnte, der innere aber einen  $R_F$ -Wert hatte, der ähnlich wie beim obigen Gemisch zwischen dem der  $C_{17}$ - und  $C_{16}$ -Säure liegt. Dies deutet darauf hin, daß in dem Säuregemisch der BAEYER-VILLIGER-Reaktion nur wenig  $C_{17}$ -Säure zugegen war.

<sup>37)</sup> Angew. Chem. 63, 556 [1951].

<sup>38)</sup> Helv. chim. Acta 38, 1536 [1955].

<sup>39)</sup> H. P. KAUFMANN und H. W. NITSCH, Fette, Seifen einschl. Anstrichmittel 56, 154 [1954]; 58, 234 [1956].



Die papierchromatographische Untersuchung des durch Alkalibehandlung aus dem Oxydationsprodukt abgetrennten Säuregemisches erfolgte unter den gleichen Bedingungen. In Tab. 3 sind die  $R_F$ -Werte der Hydroxamsäuren des Bereiches von  $C_2$  bis  $C_7$  zusammengestellt. Von ihnen muß der Wert der Essigsäure jedoch als unsicher angesehen werden.

Tab. 3.  $R_F$ -Werte der Hydroxamsäuren aus dem sauren Anteil des Oxydationsproduktes. Laufmittel n-Octanol/Ameisensäure/Wasser, Whatman-Papier, Temp. 23°

C-Zahl	Hydroxamsäuren aus dem sauren Anteil des Oxydationsproduktes	Hydroxamsäuren nach THOMPSON <sup>36)</sup>
1	—	0.08
2	0.18	0.11
3	0.25	0.25
4	0.46	0.45
5	0.64	0.67
6	0.81	0.81
7	0.89	0.88

Die Ergebnisse der Rundfilterchromatographie sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Tab. 4.  $R_F$ -Werte der Säuren aus dem Oxydationsprodukt auf Whatman-Papier, Temp. 26°

C-Zahl	70-proz. Essigsäure	90-proz. Essigsäure	
	Säuren aus Oxydationsprodukt	Säuren aus Oxydationsprodukt	Literaturwerte <sup>2)</sup> auf Whatman Nr. 1
8	0.79	—	—
9	0.72	—	—
10	0.62	—	—
11	0.51	0.82	—
12	0.42	0.77	0.79
13		0.70	0.71
14		0.63	0.66
15		0.56	0.58
16		0.49	0.52
17		0.42	0.44
18		0.32	0.37

Man sieht, daß, obwohl bei der Oxydation nicht mehr als 2% des Kohlenwasserstoffs umgesetzt worden sind, bei der Weiteroxydation der primär gebildeten Ketone alle theoretisch möglichen niederen Fettsäuren entstehen, und zwar in solchen Mengen, daß es mühelos gelingt, sie lückenlos und einwandfrei zu identifizieren.

#### DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Wie aus den vorliegenden Ergebnissen über die ozonkatalysierte Oxydation hervorgeht, bestehen hinsichtlich der auftretenden Reaktionsprodukte im Vergleich mit den bisherigen Erkenntnissen über die Paraffinoxydation keine sichtbaren Unterschiede. Nur ihre mengenmäßige Zusammensetzung zeigt beträchtliche Abweichungen,

diese sind aber nicht auf das Ozon als Oxydationsmittel, sondern auf die durch Ozon als Katalysator ermöglichte tiefe Reaktionstemperatur und auf den bewußt gering gehaltenen Umsatz zurückzuführen. In Anlehnung an C. C. SCHUBERT und R. N. PEASE<sup>40)</sup> wirkt Ozon zumindest im frühen Stadium der Oxydation, solange also der Kohlenwasserstoff noch sehr stark im Überschuß vorhanden ist, im wesentlichen als Radikalbildner, d. h., er löst den Reaktionsstart aus. Die gebildeten Radikale reagieren dann vornehmlich mit dem molekularen Sauerstoff und dem Kohlenwasserstoff weiter, und zwar ähnlich wie unter den Bedingungen der Paraffinoxydation mit gebräuchlichen Katalysatoren. Wie nun das Primärprodukt aussieht, ob es ein Hydroperoxyd, ein peroxydisches Radikal oder ein anderes Radikal ist, ist bei der Betrachtung der Substitutionsverhältnisse völlig belanglos, entscheidend ist nur, ob der erste Schritt beim Angriff der Paraffinmolekel an irgendeiner Stelle bevorzugt stattfindet oder aber nach statistischen Gesetzmäßigkeiten an allen C-Atomen der Kette mit gleicher Wahrscheinlichkeit erfolgt. Daß letzteres zutrifft, zeigt eindeutig die Untersuchung der nichtsauren Oxydationsprodukte, die auf dem Wege über die Ketone und deren Abbau nach BAEYER-VILLIGER lückenlos zu den erwarteten Säuren führte. Da die papierchromatographischen Ergebnisse eine ausreichende quantitative Auswertung nicht zuließen, kann vorerst nicht geschlossen werden, ob die Substitutionsverteilung völlig analog ist wie bei den von uns schon früher untersuchten Substitutionsreaktionen. Die Chromatogramme sprechen jedoch sehr dafür. Daß auch die Methylgruppen an dem Substitutionsvorgang teilnehmen, zeigt die Untersuchung der bei der Oxydation entstandenen Fettsäuren. Die Stearinsäure ließ sich nicht nur einwandfrei nachweisen, sondern lag sogar in größerer Menge vor als die übrigen niedermolekularen Säuren. Dieser Befund erscheint völlig plausibel, wenn man berücksichtigt, daß unter den obwaltenden Bedingungen eines nur äußerst kleinen Umsatzes die sekundär erfolgende Säurebildung aus den isomeren Ketonen noch in bescheidenem Maße abläuft, die direkt entstehende Stearinsäure jedoch relativ viel deutlicher in Erscheinung tritt.

LEIBNITZ und Mitarbb.<sup>41)</sup> berichteten unlängst, daß sie bei ihren Untersuchungen über die Oxydation von n-Octadecan die C<sub>17</sub>-Säure, auch bei größter Sorgfalt, nicht finden konnten. Unsere Ergebnisse haben dagegen eindeutig gezeigt, daß sie im Säuregemisch in etwa der gleichen Menge vorzuliegen scheint wie alle übrigen. Ob den genannten Autoren die C<sub>17</sub>-Säure durch experimentelle Umstände entgangen ist oder ob sie unter den von ihnen gewählten Oxydationsbedingungen, höhere Temperatur, großer Kohlenwasserstoffumsatz, schneller zu niederen Oxydationsprodukten abgebaut wird, läßt sich nicht beantworten. Jedenfalls liegen keine zwingenden genetischen und kinetischen Gründe vor, die gegen ihre Bildung sprechen.

Unsere Befunde geben somit einen weiteren eindeutigen Beweis, daß der Primärschritt bei der Paraffinoxydation unzweifelhaft nach statistischer Gesetzmäßigkeit im gleichen Sinne wie bei den schon früher untersuchten Substitutionsreaktionen erfolgt, und stützen die eingangs angestellten Überlegungen. Die abweichenden Befunde

<sup>40)</sup> C. C. SCHUBERT und R. N. PEASE, J. Amer. chem. Soc. 78, 2044, 5563 [1956]; ferner E. BRINER und Mitarbb., Helv. chim. Acta 18, 973 [1935]; 23, 590 [1940]; s. auch F. G. FISCHER und Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. 476, 233 [1929]; 486, 80 [1931].

<sup>41)</sup> J. prakt. Chem. [4] 6, 145 [1958]; [4] 4, 244 [1957].

einer Reihe früherer, aber auch neuerer Arbeiten ist mit Sicherheit auf wenig glücklich gewählte Versuchsbedingungen bei der Oxydation und vielleicht auf unzureichende Methoden bei der Untersuchung der Reaktionsprodukte zurückzuführen.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Herstellung von *n*-Octadecan:* In einem mit Rückflußkühler versehenen 2-l-Dreihalskolben ließ man unter Rühren auf 50 g Magnesiumspäne eine Lösung von 578 g (2.0 Mol) 1-Chlor-*n*-octadecan in 600 ccm trockenem Äther tropfen. Nach beendeter Zugabe mußte zur Vervollständigung der Reaktion noch 4 Stdn. unter Rückfluß gerührt werden. Die Zersetzung der abgekühlten Grignard-Lösung erfolgte mit Eis und verd. Salzsäure. Die Aufarbeitung der äther. Schicht ergab 450 g (88 % d. Th.) Rohoctadecan. Der noch in geringer Menge olefinische Bestandteile enthaltende Kohlenwasserstoff wurde darauf über einen mit Wasserstoff aktivierten Cr/Ni-Katalysator drucklos hydriert (8 Stdn. bei 110°). Die rektifizierende Destillation führte zu einem reinen *n*-Octadecan, Sdp.<sub>0.2</sub> 110°, Schmp. 26.45°,  $n_D^{40}$  1.4315.

*Oxydation mit ozonhaltigem Sauerstoff:* Die Oxydation erfolgte in einem zylindrischen, mit Thermometer und Gaseleitungsrohr versehenen, etwa 25 cm hohen Gefäß. Es befand sich gemeinsam mit einer Kupferschlange in einem mit Wasser gefüllten Dewar-Gefäß. Durch die Schlange floß aus einem Thermostaten Wasser, wodurch die Reaktionstemperatur auf  $\pm 0.5^\circ$  konstant gehalten werden konnte. Dem Reaktionsgefäß nachgeschaltet waren ein Tiefkühl- und ein Ozonbestimmungsgefäß. Letzteres enthielt eine Kaliumjodidlösung und ermöglichte eine genaue Kontrolle des Ozonverbrauches. Zur Bestimmung der Peroxydzahl wurden 5 ccm Oxydat zu einer Lösung von 1 ccm 10-proz. Kaliumjodidlösung in 20 ccm Eisessig gegeben. Nach 15 Min. wurde  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, darauf mit Wasser verdünnt und in Gegenwart von Stärke mit  $n/_{10}$  Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> titriert.

### Aufarbeitung des Oxydates

*Isolierung der gebildeten Fettsäuren:* 250 ccm Oxydat wurden mit 100 ccm Petroläther verdünnt, zweimal intensiv mit je 50 ccm einer 10 % Isopropylalkohol enthaltenden 1*n* KOH geschüttelt und darauf zur Entfernung des gelösten Alkohols mehrmals mit Wasser gewaschen. Aus der mit Petroläther gewaschenen alkalischen Lösung schieden sich nach Ansäuern mit verd. Schwefelsäure die Fettsäuren als ölige Schicht ab. Sie wurden in Äther aufgenommen und nach Trocknen mit Natriumsulfat wieder vom Lösungsmittel befreit. Ausb. 1.5 g. SZ 208 bis 212. Die in der wäßr. Schicht verbliebenen niederen Säuren wurden erneut in die Alkalisalze übergeführt und nach dem völligen Eindampfen aus dem festen Rückstand durch Ansäuern und Auswaschen mit Petroläther isoliert. Die darin enthaltene Essigsäure konnte jedoch nur teilweise gefaßt werden.

*Hydrierung des Restoxydates:* 500 g des von Säuren befreiten Oxydates verdünnte man mit 200 ccm absol. Äther und ließ die Lösung unter Rühren schnell einer Aufschlammung von 5 g Lithiumaluminiumhydrid in 250 ccm absol. Äther zutropfen. Der Äther siedete dabei schwach. Es erwies sich als zweckmäßig, die siedende Lithiumaluminiumhydridaufschlammung unter Rückfluß zu rühren. Nach Beendigung der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch noch weitere 5 Stdn. unter Rückfluß gerührt und anschließend mit 100 ccm 2*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zersetzt, wobei es lebhaft auf siedete. Nach Aufarbeitung der Ätherschicht und Vertreibung des Lösungsmittels verblieb als Rückstand das Kohlenwasserstoff/Alkohol-Gemisch.

*Abtrennung der Alkohole:* In eine Lösung von 250 g des hydrierten Produktes in 250 ccm Petroläther trug man 50 g aktiviertes Supergel ein und überließ das Gemisch nach häufigem Umrühren 4 Stdn. sich selbst. Nach Filtration und 2maligem Waschen mit Petroläther

erfolgte eine 3malige Behandlung mit Methanol. Aus den vereinigten Alkoholauszügen wurden 5.5 g eines 80-proz. *Octadecanols* isoliert (OH-Zahl 170). Eine weitere gleiche Silica-geladsorption führte zu 5 g eines 90-proz. Alkoholgemisches. Der Rest bestand aus n-Octadecan.

*Oxydation der Alkohole:* Zu 20 g des adsorptiv isolierten *Alkohols* wurde eine Mischung von 6.5 g Kaliumdichromat, 5 ccm konz. Schwefelsäure und 60 ccm Wasser portionsweise zugegeben und die Temperatur dabei durch Kühlen zwischen 30 und 40° gehalten. Nach anschließendem  $\frac{3}{4}$ stdg. Erwärmen auf 70 bis 80° war die Reaktion beendet. Zur abgekühlten Mischung wurde reichlich Wasser zugegeben, das abgeschiedene Ketongemisch in Petroläther aufgenommen und diese Lösung zur Entfernung geringer bei der Oxydation entstandener Säureanteile mit wenig Kalilauge intensiv geschüttelt. Nachdem die mit Wasser gewaschene Lösung vom größten Teil des Äthers befreit war, erfolgte eine kurze Behandlung mit Methanol, wobei die in geringer Menge gelösten Chromsalze als Alkoholate ausfielen. Nach Vertreiben der Lösungsmittel verblieben 16.5 g *Ketongemisch*. Die Vakuumdestillation ergab 13.1 g mit der CO-Zahl 185. Sdp.-0.02 118–126°,  $n_D^{20}$  1.4442, Erstarrungs-P. 20.6°. [Octadecanon-(2) Erstarrungs-P. 52°<sup>42)</sup>.] Es ist sehr bemerkenswert, daß diese physikalischen Daten mit den von F. ASINGER, G. GEISELER und W.-D. WIRTH in einer früheren Arbeit<sup>43)</sup> veröffentlichten Werten eines Octadecanongemisches gut übereinstimmen. Dieses Octadecanongemisch wurde jedoch aus Mononitrooctadecanen hergestellt, die bei der direkten Nitrierung von n-Octadecan entstehen. Diese Übereinstimmung deutet auf eine analoge Zusammensetzung beider Octadecanongemische hin.

*Bayer-Villiger-Reaktion:* 26 g *Octadecanongemisch* (CO-Zahl 185) wurden mit 20 g *Benzoessäure* in 300 ccm Chloroform versetzt und 10 Tage bei Raumtemperatur stehengelassen. Zur Entfernung der dabei entstandenen Benzoessäure mußte die Lösung mehrmals mit 2n KOH und Wasser gewaschen werden. Nach dem Trocknen mit  $\text{CaCl}_2$  und der destillativen Entfernung des Chloroforms verblieb das Estergemisch als gelbliches Öl. Ausb. 21 g, Esterzahl 85 (d. s. etwa 43 % Ester im Reaktionsgemisch). Die gesamte Menge wurde in 50 ccm einer 8-proz. methanol. Kalilauge 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und alsdann das Reaktionsgemisch fast zur Trockne eingedampft. Nach Herauswaschen der Neutralanteile mit Petroläther wurden die *Fettsäuren* durch Ansäuern der salbenartigen Natriumsalze mit 2n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abgeschieden und mit Petroläther ausgeschüttelt. Ausb. 5.5 g (40 % d. Th., bez. auf die Esterzahl 85).

#### *Papierchromatographische Identifizierung der Fettsäuren*

*Säuren C<sub>2</sub>–C<sub>7</sub>:* 5 g *Säuregemisch* wurden langsam mit der erforderlichen Menge äther. *Diazomethan*-Lösung versetzt. Nach kurzem Stehenlassen und Entfernen des Äthers wurde 1 ccm des Estergemisches mit 25 ccm einer Lösung von freiem *Hydroxylamin* in Methanol versetzt. Die Mischung blieb zunächst  $\frac{1}{4}$  Stde. stehen, darauf schloß sich noch  $\frac{1}{2}$ stdg. Erhitzen unter Rückfluß an. Die so hergestellte Lösung des *Hydroxamsäuregemisches* konnte direkt für die Chromatographie verwendet werden. Hierzu diente das Papier Whatman Nr. 1 und als Laufmittel die obere Schicht einer gut geschüttelten Mischung aus Wasser, n-Octanol und Ameisensäure im Verhältnis 3:3:1. Es wurde absteigend gearbeitet mit 60 cm langen und 3–4 cm breiten Papierstreifen. Bei 23° betrug die Laufzeit 10 bis 12 Stdn.

*Säuren C<sub>8</sub>–C<sub>18</sub>:* Diese Säuren wurden als *freie Säuren* mit Hilfe der Rundfilterchromatographie unter Verwendung des Papiers Whatman Nr. 1 nachgewiesen. Auf das Papier (Durchmesser 30 cm) sprühte man mittels eines Handgebläses 1.5 g Schwerbenzin (Siedebreite 190 bis 220°) gleichmäßig auf und ließ nach Aufbringen des Säuregemisches als 10-proz. Benzol-

<sup>42)</sup> Vgl. F. L. BREUSCH, Chem. Ber. 86, 669 [1953].

<sup>43)</sup> Chem. Ber. 90, 1992 [1957].

lösung in etwa 1 cm Höhe über dem Papier entweder eine 70-proz. oder 90-proz. mit Schwerbenzin gesättigte Essigsäure mittels einer feinen Pipette mit einer solchen Geschwindigkeit aufzutropfen, daß der Mittelpunkt gerade immer ganz schwach feucht war. Die Laufzeit betrug unter diesen Bedingungen bei 26° 4–5 Std. und der Abstand der Lösungsmittelfront vom Ausgangspunkt 10–12 cm. Das Fixieren durch Behandeln mit Kupferacetat- und Kaliumferrocyanidlösung und das zwischendurch notwendige Wässern mußten sehr sorgfältig unter gleichen, vorher festgestellten Bedingungen geschehen, um das Verschwimmen der Ringe ineinander zu verhindern.

## HANS REIMLINGER

### Bisdiazo-alkane, I

## Reaktionen der Bisdiazo-alkane mit Acetylen

Aus dem Organisch-Chemischen Labor der European Research Associates Brüssel

(Eingegangen am 23. Dezember 1958)

Die Reihe der *N.N'*-Dinitroso-*N.N'*-diacetyl-alkylendiamine wurde dargestellt; am Beispiel des Hexamethylen-Derivates wurde die thermische Isomerisierung kinetisch und präparativ untersucht. Bei der alkalischen Behandlung entstehen die Bisdiazo-alkane, die mit Acetylen unter Druck in sehr guten Ausbeuten Bis-[pyrazolyl-(3)]-alkane liefern. Für das 1,2-Bis-[pyrazolyl-(3)]-äthan wurde ein Konstitutionsbeweis erbracht.

Seit der Entdeckung der aliphatischen Diazoverbindungen durch H. v. PECHMANN<sup>1)</sup> erfreut sich diese Verbindungsklasse auf Grund der überraschenden Vielfalt ihrer Reaktionsmöglichkeiten eines ganz besonderen Interesses, wie die ungewöhnlich große Zahl von Publikationen bis in unsere Zeit beweist. Erst vor knapp 10 Jahren wurden ihre bifunktionellen Vertreter in der Literatur zum ersten Male erwähnt<sup>2)</sup> und lediglich ihr Verhalten gegenüber acidem Wasserstoff und Carbonylverbindungen untersucht<sup>3)</sup>.

Die Synthese der Bisdiazo-alkane folgte der klassischen Methode von H. v. PECHMANN<sup>1)</sup>. Als Ausgangsprodukt wurden die Dinitrosoderivate der *N.N'*-Dicarbalkoxy<sup>2)</sup>- oder der *N.N'*-Bis-aminofornyl-alkylendiamine<sup>3)</sup> eingesetzt; außerdem kamen die dinitrosierten Diamin-Mesityloxyd-Addukte<sup>3)</sup> und das *N.N'*-Dinitroso-*N.N'*-diacetyl-hexamethylendiamin zur Anwendung<sup>4)</sup>. Für unsere Synthesen wählten wir die leicht darstellbaren und relativ stabilen Dinitroso-diacetyl-Derivate der Alkylendiamine. Die Beschäftigung mit dieser Klasse der Dinitrosoderivate schien uns von Interesse, zumal es uns gelang, ihren niedersten und für uns interessantesten Vertreter, das Dinitroso-diacetyl-methylendiamin, darzustellen.

1) Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 1888 [1894].

2) H. LETTRÉ und U. BROSE, Naturwissenschaften 36, 57 [1949].

3) TH. LIESER und G. BECK, Chem. Ber. 83, 137 [1950]; C. M. SAMOUR und J. PH. MASON, J. Amer. chem. Soc. 76, 441 [1954].

4) K. HEYNS und W. v. BEBENBURG, Chem. Ber. 86, 278 [1953].