

4. Umsetzung von Brommethyl-propyl-äther mit Acetylen

Der Mischung von 53.3 g (0.2 Mol) wasserfreiem *Aluminiumbromid* und 84 ccm trockenem Schwefelkohlenstoff ließ man unter Kühlung und Rühren, wie bei 1. beschrieben, 30.6 g (0.2 Mol) *Brommethyl-propyl-äther* zutropfen und leitete, die Temperatur stets auf 0° haltend, 3 Stdn. *Acetylen* durch das System. Die übliche Aufarbeitung ergab 17 g (47.5% d. Th.) *Propyl-[3-brom-allyl]-äther* vom Sdp._{14.5} 60.5–63°, $n_D^{20.5}$ 1.4623, $d_4^{20.5}$ 1.2688.

$C_6H_{11}BrO$ (179.1) Ber. Br 44.63 MR_D 38.96 Gef. Br 44.81 MR_D 38.81

WILHELM PRITZKOW und ANNEMARIE SCHUBERTH¹⁾

Die Schmidt-Reaktion als definierte Abbaumethode für stellungsisomere aliphatische Substitutionsprodukte, I

Über den Ort des Sauerstoffangriffes auf n-Paraffine

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Halle
und dem Zentralen Versuchslaboratorium der Leuna-Werke

(Eingegangen am 1. Februar 1960)

Durch Schmidt-Abbau, anschließende Verseifung und Papierchromatographie der erhaltenen Amine kann man stellungsisomere Carbonylverbindungen nebeneinander nachweisen. Wenn man den Schmidt-Abbau der Carbonylverbindungen mit der äquivalenten Menge an Stickstoffwasserstoffsäure und bei niederen Temperaturen durchführt, stören dabei Alkohole nicht. Bei höheren Temperaturen werden sekundäre und primäre Alkohole und auch Olefine unter gleichzeitiger Isomerisierung zu Schiffschen Basen abgebaut. Mittels dieser Methode wurde bestätigt, daß im Temperaturbereich um 130° der Sauerstoff-Angriff auf n-Heptan, n-Nonan und n-Octadecan statistisch erfolgt.

Die Unterscheidung stellungsisomerer aliphatischer Substitutionsprodukte und ihr Nachweis nebeneinander ist in manchen Fällen infrarotspektroskopisch²⁾ oder mit Hilfe kinetischer Methoden³⁾ möglich, doch erfordern diese physikalisch-chemischen Methoden eine sehr große Vorarbeit, weil alle Isomeren zunächst dargestellt werden müssen. Für den chemischen Nachweis gibt es verschiedene definierte Abbaumethoden.

Mit Hilfe der Ozonspaltung von Olefinen klärte F. ASINGER die Substitutionsregelmäßigkeiten bei der Chlorierung⁴⁾, Nitrierung⁵⁾ und Sulfochlorierung⁶⁾ von Paraffinen auf. Die

¹⁾ Diplomarb. A. SCHUBERTH, Halle 1960.

²⁾ G. H. TWIGG, Chem. Eng. Sci. 3, Spec. Suppl. 5 [1954]; J. L. BENTON und M. M. WIRTH, Nature [London] 171, 269 [1953].

³⁾ G. GEISELER und F. ASINGER, Chem. Ber. 90, 1786 [1957]; 90, 1790 [1957].

⁴⁾ F. ASINGER, Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 668 [1942].

⁵⁾ F. ASINGER, Ber. dtsh. chem. Ges. 77, 73 [1944].

⁶⁾ F. ASINGER, Ber. dtsh. chem. Ges. 77, 191 [1944].

Baeyer-Villiger-Reaktion wurde von W. PRITZKOW und K. A. MÜLLER zur Klärung der Substitutionsverhältnisse bei der Paraffinoxydation ausgearbeitet⁷⁾ und später von F. ASINGER und G. GEISELER auch zur Untersuchung anderer Reaktionen angewandt⁸⁾. A. N. BASCHKIROW und Mitarbb. klärten die Substitutionsregelmäßigkeiten bei der Paraffinoxydation in Gegenwart von Borsäure mit Hilfe der Chromsäureoxydation auf⁹⁾; schließlich zeigten W. PRITZKOW und G. MAHLER, daß man auch die säurekatalysierte Zersetzung von Alkylaziden zur Aufklärung von Substitutionsregelmäßigkeiten benutzen kann¹⁰⁾.

Zur sicheren Unterscheidung aller möglichen Substitutionsprodukte und zu ihrem Nachweis nebeneinander dürfen zwei isomere Verbindungen niemals dasselbe Abbauprodukt liefern. Dieser Forderung genügen die Methoden von ASINGER und BASCHKIROW nicht, bei denen aus einem Substitutionsprodukt stets zwei Carbonsäuren entstehen, von denen jeweils eine auch aus den beiden Substitutionsprodukten mit benachbarter Stellung der Substituenten gebildet wird. Die Methoden von PRITZKOW und MÜLLER und von PRITZKOW und MAHLER liefern zwar aus einem bestimmten isomeren Substitutionsprodukt auch zwei homologe Abbauprodukte (zwei Hydroxamsäuren⁷⁾ bzw. zwei Amine¹⁰⁾), doch werden diese Abbauprodukte aus keinem anderen Isomeren gebildet.

Im Anschluß an unsere früheren Arbeiten prüften wir die Schmidt-Reaktion¹¹⁾ als definierte Abbaumethode für stellungsisomere Verbindungen. Es ist bekannt, daß Carbonylverbindungen¹²⁾, Alkohole¹³⁾ und Olefine¹⁴⁾ durch Stickstoffwasserstoffsäure in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure zu substituierten Säureamiden bzw. Schiffschen Basen abgebaut werden, die zu den Aminen verseifbar sind. Wir untersuchten zunächst den Schmidt-Abbau der isomeren Heptanone und des Heptanals in Chloroformlösung mit konz. Schwefelsäure als Katalysator. Nach saurer Verseifung der Säureamide und Zusatz von überschüssiger Lauge wurden die Amine in eine mit Eisessig beschickte Vorlage destilliert. Die essigsaurer Aminlösung wurde papierchromatographisch untersucht; es wurden aus jedem Keton die zwei theoretisch zu erwartenden Amine gebildet, während aus dem Heptanal nur ein Amin entstand (Tab. 1).

Interessant ist, daß Heptanon-(2) nebeneinander n-Amylamin und Methylamin lieferte, daß also bei der Schmidt-Reaktion ebenso wie bei der säurekatalysierten Zersetzung von Aziden¹⁰⁾, aber im Gegensatz zu den Erfahrungen bei der Baeyer-Villiger-Reaktion¹⁵⁾, Methylgruppen eine gewisse Wanderungstendenz besitzen.

⁷⁾ W. PRITZKOW, *Angew. Chem.* **67**, 399 [1955]; W. PRITZKOW und K. A. MÜLLER, *Liebigs Ann. Chem.* **597**, 167 [1956].

⁸⁾ F. ASINGER, G. GEISELER und W. D. WIRTH, *Chem. Ber.* **90**, 1987 [1957]; G. GEISELER, F. ASINGER und H. WIEN, *Chem. Ber.* **92**, 958 [1959].

⁹⁾ A. N. BASCHKIROW und Mitarbb., *Ber. Akad. Wiss. UdSSR* **119**, 705 [1958].

¹⁰⁾ *J. prakt. Chem.* [4] **8**, 314 [1959].

¹¹⁾ H. WOLFF, *Org. Reactions III*, 307 [1946]; V. FRANZEN und H. KRAUCH, *Chemiker-Ztg.* **79**, 738 [1955].

¹²⁾ K. F. SCHMIDT, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **57**, 704 [1924]; J. K. SANFORD, F. T. BLAIR, J. ARROYA und K. W. SHERK, *J. Amer. chem. Soc.* **67**, 1941 [1945].

¹³⁾ J. H. BOYER und F. C. CANTER, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 3287 [1955].

¹⁴⁾ *Dtsch. Reichs-Pat.* 583 565; *Friedländer* **20**, 947 [1935].

¹⁵⁾ S. L. FRIESS und R. PINSON, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 1302 [1952]; M. F. HAWTHORNE, W. D. EMMONS und K. S. MCCALLUM, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 6393 [1958]; W. PRITZKOW und K. A. MÜLLER, *Liebigs Ann. Chem.* **597**, 167 [1956].

Tab. 1. Papierchromatographische Trennung der Amine aus Schmidt-Abbau-Produkten^{a)}

Einsatzprodukt des Schmidt- Abbaus	Herkunft	Temp. beim Abbau	Nachgewiesene Amine									
			C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉ > C ₉	
Heptanal		0°	—	—	—	—	—	xxx	—	—	—	—
Heptanon-(2)		0°	xxx	—	—	—	xxx	—	—	—	—	—
Heptanon-(3)		0°	—	xxx	—	xxx	—	—	—	—	—	—
Heptanon-(4)		0°	—	—	xxx	—	—	—	—	—	—	—
Heptanol-(1)		60°	x	x	x	x	x	xx	—	—	—	—
Heptanol-(2)		10°	xx	xx	xx	xx	xx	—	—	—	—	—
Heptanol-(3)		10°	xx	xx	xx	xx	xx	—	—	—	—	—
Heptanol-(4)		10°	x	x	xx	x	x	—	—	—	—	—
5 mMol Heptanon-(4) + 5 mMol Heptanol-(3)		0°	—	—	xxx	—	—	—	—	—	—	—
Heptanol-(3) ^{b)}		0°	—	xxx	—	xxx	—	—	—	—	—	—
Heptanon Heptanol ^{b)}	} aus Zersetzung von 3-Hydroperoxy-n- heptan in n-Heptan	0°	(x)	xxx	(x)	xxx	(x)	—	—	—	—	—
		0°	(x)	xxx	(x)	xxx	(x)	—	—	—	—	—
Heptanon Heptanol ^{b)}	} aus n-Heptan- Autoxydat	0°	xx	xx	xx	xxx	xxx	(x)	—	—	—	—
Na-Salze		0°	xx	xx	xx	xxx	xxx	(x)	—	—	—	—
		60°	xxx	xxx	xxx	xx	(x)	x	—	—	—	—
Nonanon Nonanol ^{b)}	} aus n-Nonan- Autoxydat	0°	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xxx	—	—	—
Na-Salze		0°	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xxx	—	—	—
		60°	xxx	xxx	xxx	xx	xx	xx	(x)	x	—	—
Octadecanon Na-Salze	} aus n-Octadecan- Autoxydat	0°	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xx	xxx
		60°	xxx	xxx	xx	xx						

a) xxx sehr starker xx starker x gut erkennbarer (x) kaum erkennbarer Fleck

b) vor dem Schmidt-Abbau mit Chromsäure in Eisessig oxydiert

Der Schmidt-Abbau der isomeren Heptanole erforderte eine höhere Temperatur (0–10°, im Falle des Heptanols-(1) sogar 50–60°) als der der entsprechenden Carbonylverbindungen (–20 bis 0°). Nach Verseifung und Destillation wurden nebeneinander alle homologen Amine von C₁–C₅ in größenordnungsmäßig gleichen Mengen gefunden; das Heptanol-(1) lieferte daneben auch noch das C₆-Amin (Tab. 1). Der Schmidt-Abbau von Alkoholen geht sicher über die Zwischenstufe der Alkylazide; das Ergebnis zeigt, daß unter den Bedingungen des Schmidt-Abbaus die Substitution der OH-Gruppe durch die N₃-Gruppe unter nahezu vollständiger Isomerisierung erfolgt. Diese tritt auch beim Schmidt-Abbau offenkettiger Olefine ein; Decen-(1) ließ sich bei 50–60° umsetzen und lieferte ein Gemisch der homologen Amine C₁–C₉.

Uns interessierte vornehmlich die Analyse von Produkten der Autoxydation und der Peroxyd-Zersetzung, in denen stets Carbonyl- und Hydroxyverbindungen nebeneinander auftreten. Der selektive Abbau der Carbonylverbindung gelingt, wenn man die Lösung von einem Äquivalent Stickstoffwasserstoffsäure (bezogen auf Carbonylkomponente), Carbonylverbindung und Hydroxyverbindung so langsam in vorgekühlte konzentrierte Schwefelsäure einträgt, daß die Temperatur nicht über 0° steigt (Tab. 1). Für den Schmidt-Abbau einfacher Carbonsäuren sind dagegen Temperaturen um 60° nötig; unterhalb von 40° kann man Essigsäure sogar als Lösungsmittel für den Schmidt-Abbau von Ketonen benutzen.

Nachdem die Vorversuche gezeigt hatten, daß man durch Kombination von Schmidt-Abbau, Verseifung und Papierchromatographie der Amine zu einer sehr einfachen definierten Abbaumethode für Carbonylverbindungen kommt, die den eindeutigen Nachweis aller stellungsisomeren Carbonylverbindungen gestattet, wandten wir die Methode zur Untersuchung der bei der Autoxydation von n-Paraffinen erhaltenen Ketone und Alkohole an, um noch einmal die Substitutionsregelmäßigkeiten bei der Paraffinoxydation zu kontrollieren.

Zwar war nach den Arbeiten von G. WIETZEL¹⁶⁾, G. H. TWIGG²⁾, J. P. WIBAUT und A. STRANG¹⁷⁾, W. PRITZKOW und K. A. MÜLLER⁷⁾, A. N. BASCHKIROW und Mitarbb.⁹⁾ und F. ASINGER, G. GEISELER und H. WIEN¹⁸⁾ bereits nahezu sicher, daß der Sauerstoffangriff auf n-Paraffine im Temperaturbereich der Autoxydation, also unterhalb von etwa 200°, statistisch an allen sekundären C—H-Bindungen erfolgt, während primäre C—H-Bindungen etwas weniger leicht angegriffen werden; doch erschienen in letzter Zeit wieder Arbeiten von E. LEIBNITZ und Mitarbb.¹⁹⁾ und von W. K. ZYSKOWSKI und Mitarbb.²⁰⁾, die einen Sauerstoffangriff am Ende der Paraffinkette für wahrscheinlich halten. Auch von J. W. BERESIN und B. J. MAKALETZ wurden Zweifel geäußert, ob der Sauerstoffangriff auf n-Heptan wirklich statistisch erfolgt²¹⁾.

Wir stellten uns durch Autoxydation von n-Heptan, n-Nonan und n-Octadecan bei 130°, Extraktion der Säuren und Destillation Neutralölfraktionen her, die vorwiegend aus Ketonen und Alkoholen mit unverändertem Kohlenstoffgerüst bestanden und noch einen geringen Gehalt an Estern besaßen. Nach Verseifung der Ester und nochmaliger Destillation wurden Gemische aus Carbonyl- und Hydroxyverbindungen mit unverändertem Kohlenstoffgerüst erhalten (Tab. 2). Nach Trennung der Alkohole von

Tab. 2. Oxydation von n-Paraffinen bei 120--130°^{a)}

Einsatz	Art	n-Heptan	n-Nonan	n-Octadecan
Einsatz	g	1710	476	229
Reaktionszeit	Stdn.	2 ^{b)}	25	11
Oxydationsprodukt	g	1140	443	233
	S. Z.	24.7	29	15.5
Wasser	g	--	16	3
Neutralöl I	g	66	50	10
	S. Z.	19	2	0
	E. Z.	57	112	0
	OH. Z.	110	--	90
	CO. Z.	210	--	115
Neutralöl II	g	23	23	— ^{c)}
	S. Z.	--	--	--
	E. Z.	--	15	--
	OH. Z.	157	158	--
	CO. Z.	233	215	--

a) in Gegenwart von 0.1% Mn-Stearat

b) bei 5–6 atü mit 0.1% Co-Stearat

c) Neutralöl I wurde nicht verseift

16) Fette und Seifen **46**, 24 [1939].

17) Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch., Ser. B. **1953**, 340.

18) Chem. Ber. **92**, 958 [1959].

19) J. prakt. Chem. [4] **1**, 337 [1955]; **6**, 145 [1958].

20) Chem. und Technol. d. Brennstoffe (russ.) **1956**, Heft 6, 9; Auszug s. Chem. Techn. **9**, 542 [1957]; vgl. W. LANGENBECK, Chem. Techn. **10**, 42 [1958].

21) J. physik. Chem. (russ.) **33**, 2351 [1959].

den Ketonen mittels Phthalsäureanhydrids wurde die Ketonfraktion direkt, die Alkoholfraktion nach Oxydation der Hydroxygruppen zu Carbonylgruppen mit der berechneten Menge Chromsäure in Eisessig, dem Schmidt-Abbau unterworfen. Erwartungsgemäß wurden aus n-Heptan und n-Octan alle bei statistischer Oxydation der sekundären C—H-Bindungen zu erwartenden Amine gefunden (Tab. 1); im Abbauprodukt der n-Octadecanonfraktion konnten mit unserer papierchromatographischen Methode nur die Amine bis C₉ getrennt werden; die Bildung der Amine von C₁—C₈ beweist aber, daß alle isomeren Ketone vom Octadecanon-(2) bis zum Octadecanon-(9) im Oxydationsprodukt des Octadecans vorhanden sind (Tab. 1).

Die bei der Aufarbeitung der Oxydationsprodukte als Na-Salze extrahierten Carbonsäuren wurden durch Schmidt-Abbau in die um ein C-Atom ärmeren Amine übergeführt und so papierchromatographisch getrennt und nachgewiesen. In Übereinstimmung mit früheren Arbeiten⁷⁾ wurde festgestellt, daß bei der Oxydation eines C_n-Paraffins die C₂- bis C_{n-2}-Säuren in vergleichbaren, mit steigender Kettenlänge allerdings etwas abnehmenden Mengen entstehen, während die C_{n-1}- und die C_n-Carbonsäure nur in wesentlich geringeren Mengen gebildet werden.

Die Bildung von Pelargonsäure aus n-Nonan und von Önanthsäure aus n-Heptan beweisen, ebenso wie das Auftreten von C₆-Amin im Abbauprodukt der Heptanon-Fraktion aus n-Heptan, daß in geringem Umfang neben den sekundären auch die primären C—H-Bindungen oxydiert werden.

Bekanntlich entstehen Alkohole und Ketone bei der Autoxydation von n-Paraffinen erst bei der Zersetzung der Primärprodukte, der Alkylhydroperoxyde²²⁾. Wenn man aus der Isomerenverteilung in den Alkoholen und Ketonen auf den Ort des Sauerstoffangriffes zurückschließt, dann liegt dem die allerdings plausible Annahme zugrunde, daß Alkylhydroperoxyde bei der Zersetzung unter den Bedingungen der Autoxydation stets die entsprechenden Alkohole und Carbonylverbindungen mit unverändertem Kohlenstoffgerüst und unveränderter Stellung der funktionellen Gruppe ergeben. Daß das wirklich der Fall ist, wurde von uns schon früher bewiesen^{7, 23)} und geht auch aus dem Ergebnis des Schmidt-Abbaus einer aus der Zersetzung von 3-Hydroperoxy-n-heptan in n-Heptan erhaltenen Heptanon- und einer entsprechenden Heptanol-Fraktion (Tab. 1) hervor (in der Heptanol-Fraktion wurden vor dem Schmidt-Abbau die Hydroxygruppen mit Chromsäure zu Carbonylgruppen oxydiert).

Dem Leiter des Zentralen Versuchslaboratoriums, Herrn Dr. K. SMEYKAL, und der WERKLEITUNG DER LEUNA-WERKE danken wir für die Förderung unserer Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Ausführung des Schmidt-Abbaus

Schmidt-Abbau von Ketonen und Alkoholen: Nach H. WOLFF¹¹⁾ wurde eine ungefähr 1.5–2 m HN₃-Lösung in Chloroform hergestellt, deren Titer acidimetrisch gegen Phenolphthalein bestimmt wurde.

5 mMol Carbonylverbindung wurden mit der Chloroformlösung von 5 mMol HN₃ gemischt und dann langsam unter gutem Schütteln zu 2 ccm konz. Schwefelsäure zugefügt, wobei durch

²²⁾ W. LANGENBECK und W. PRITZKOW, Chem. Techn. 2, 116 [1950]; 4, 391 [1952]; Fette und Seifen 55, 435 und 506 [1953]; vgl. l. c.⁷⁾ und l. c.²³⁾.

²³⁾ W. PRITZKOW und K. A. MÜLLER, Chem. Ber. 89, 2321 [1956].

ein Kältebad die Temperatur unter 0° gehalten wurde. Beim Abbau von Ketonfraktionen, die noch Alkohol enthielten, wurden auf 5 mMol Carbonylverbindung nur 4.5 mMol HN₃ angewandt. Beim Abbau sekundärer Alkohole mußte die Temperatur beim Schmidt-Abbau auf etwa +5°, beim Abbau von Heptanol-(1) mußte sie sogar auf +50–60° gesteigert werden, ehe die Reaktion unter Stickstoffentwicklung einsetzte. Nach Ende der Stickstoffentwicklung wurde das Reaktionsgemisch mit 20 ccm Wasser versetzt, die organische Phase abgetrennt, das Chloroform abgedampft und der Rückstand zusammen mit der wäßr. Phase zur Verseifung 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das saure Verseifungsprodukt wurde mit 20 ccm Wasser versetzt, dann wurden zur Entfernung neutraler und saurer Reaktionsprodukte 20 ccm abdestilliert. Der Rückstand wurde mit 50 ccm 20-proz. Kalilauge versetzt, die freigesetzten Amine wurden in eine mit 5 ccm Eisessig beschickte Vorlage (der Vorstoß tauchte in den Eisessig ein) destilliert, die Destillation wurde solange fortgesetzt, bis 15 ccm übergegangen waren. Dann wurde die Vorlage gewechselt und es wurden weitere 15 ccm Destillat in einer mit 5 ccm Eisessig beschickten Vorlage aufgefangen. Bei der chromatographischen Analyse ergab sich, daß die Amine von C₁–C₉ schon mit den ersten 15 ccm Destillat fast vollständig übergehen.

Schmidt-Abbau der Na-Salze von Carbonsäuren: Man vermischt 5 mVal des möglichst gut getrockneten Na-Salzgemisches mit 7.8 mMol (0.5 g) Natriumazid und trägt dieses Gemisch langsam unter gutem Schütteln bei 25° in 5 ccm Schwefelsäure, die mit 20 ccm Chloroform überschichtet sind, ein. Anschließend erhitzt man 1 Stde. unter Rückflußkühlung auf einem Dampfbad. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 30 ccm Wasser und arbeitet die Reaktionsprodukte wie beim Schmidt-Abbau der Ketone und Alkohole auf.

Papierchromatographische Trennung der Amine: 0.01–0.1 ccm der 1. bzw. 2. Destillatfraktion aus dem Schmidt-Abbau wurden auf Schleicher & Schüll 2043 b aufgetragen und mit einem der in Tab. 3 angegebenen Lösungsmittelsysteme absteigend entwickelt. Die Aminflecken wurden durch Ansprühen mit einer butanolischen Ninhydrinlösung und anschließendes 1/2stdg. Erhitzen im Dampftrockenschrank sichtbar gemacht.

Tab. 3. Papierchromatographische Trennung von aliphatischen Aminen auf Schleicher & Schüll 2043 b

Lösungsmittelsystem	<i>R_F</i> -Werte der Amine									Aminfleck mit höchstem <i>R_F</i> -Wert	
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉		
n-Butanol/Eisessig/Wasser (4:1:5)	0.33	0.41	0.52	0.63	0.70	0.79					>C ₆ 0.90
n-Amylalkohol/Ameisensäure/Wasser (4:1:5)	0.08	0.14	0.20	0.35	0.72	0.84					>C ₇ 0.91
Benzylalkohol/Ameisensäure/Wasser (3:1:3)	0.11	0.17	0.27	0.44	0.64	0.53	0.79	0.89			>C ₇ 0.98
2-Äthylhexanol/Ameisensäure/Wasser (4:1:5)				0.08	0.14	0.27	0.47	0.65	0.76		>C ₉ 0.86

Chromsäureoxydation von Alkoholfraktionen: Zur Oxydation von Alkoholfraktionen wurden diese in 10-proz. essigsaurer Lösung bei 25–30° unter gutem Rühren mit der berechneten Menge 1 *m* Chromsäure in 90-proz. Essigsäure umgesetzt. Die letztere ließ man innerhalb von 30–60 Min. in die Alkohol-Lösung eintropfen, verdünnte das Reaktionsprodukt mit dem doppelten Volumen Wasser und versetzte zur Entfernung von überschüss. Chromsäure mit einigen ccm gesätt. Eisen(II)-sulfatlösung; anschließend wurde das gebildete Keton mit Wasserdampf abdestilliert.

Im Falle der Neutralölfraction aus Octadecan-Oxydat war das Keton nicht genügend wasserdampflich, es wurde deshalb mit Benzol extrahiert. Das Ergebnis der verschiedenen Alkohol-Oxydationen zeigt Tab. 4.

Tab. 4. Chromsäureoxydation von Alkoholfraktionen

Alkohol	Art	Heptanol-(3)	Heptanol	Heptanol	Nonanol	Neutralöl I
Alkohol	g	3.7	6	3	5.2	4.4
	OH. Z.	482	465	482	388	115
	CO. Z.	—	0	0	—	90
Herkunft		synthet.	Oxydat. n-Heptan	Zers. von 3-Hydro- peroxy- n-heptan	Oxydat. n-Nonan	Oxydat. n-Octa- decan
Carbonylverb.	g	2.3	4.3	1.9	3.3	2.9
	OH. Z.	0	0	0	—	8
	CO. Z.	490	432	432	357	184

Alkohol-Keton-Trennung: Die Alkohol-Ketonfraktion wurde mit der doppelt-molaren Menge Phthalsäureanhydrid und der dreifach-molaren Menge Pyridin (jeweils auf den Alkohol-Gehalt bezogen) im Ölbad 3 Stdn. auf 170° erhitzt, heiß in die achtfache Menge Wasser gegossen und mit 2 n KOH gegen Phenolphthalein neutralisiert. Die Ketonfraktion wurde mit Benzol extrahiert, mit n H₂SO₄ gewaschen und durch Abdampfen des Benzols und anschließende Destillation rein gewonnen. Die Alkoholfraktion wurde aus der wäßr. Phase durch 2stdg. Verseifen mit überschüss. 2 n KOH und anschließende Wasserdampfdestillation gewonnen. Das Ergebnis der verschiedenen Alkohol-Keton-Trennungen zeigt Tab. 5.

Tab. 5. Alkohol-Keton-Trennung

Neutralölfraction	Art	Cyclohexanon- Cyclohexanol synthet.	Heptanon- Heptanol aus 3-Hydroperoxy- n-heptan	Heptanon- Heptanol Oxydat. von n-Heptan	Nonanon- Nonanol Oxydat. von n-Nonan
Neutralölfraction	g	10	13	40	21.3
	OH. Z.	280	174	182	215
	CO. Z.	279	158	227	158
Ketonfraktion	g	3.6	2.0	11	5.9
	OH. Z.	63	—	0	19
	CO. Z.	502	388	423	331
Alkoholfraktion	g	3.0	3.5	7	8.2
	OH. Z.	554	482	465	388
	CO. Z.	—	—	0	—

Oxydation der Kohlenwasserstoffe: n-Heptan und n-Nonan standen uns aus der Produktion des VEB Synthesewerk Schwarzheide zur Verfügung, sie wurden noch einmal durch Feinfraktionierung gereinigt.

n-Octadecan wurde aus n-Octadecanol des VEB Deutsche Hydrierwerke Rodleben über n-Octadecyljodid durch Reduktion mit Zink und Salzsäure gewonnen²⁴⁾. Es wurde durch Nachhydrierung über Raney-Nickel bei 150°/250 atü und Kristallisation aus n-Heptan gereinigt.

²⁴⁾ Org. Syntheses, Coll. Vol. II, 320 und 322.

Die Autoxydation des n-Nonans und des n-Octadecans mit Luft wurde in einer Glasfrittenapparatur unter Normaldruck durchgeführt, die S. Z. und die Menge des Oxydationswassers wurden kinetisch verfolgt. Dabei ergab sich, daß bis zu einem Umsatz von 25% die molare Menge an Reaktionswasser größer war als die molare Menge der entstandenen Säuren, was auf eine bevorzugte Bildung von Neutralprodukten mit unverändertem Kohlenstoffgerüst im Anfangsstadium der Reaktion schließen läßt, die nach der Theorie von W. LANGENBECK und W. PRITZKOW^{22,25)} auch zu erwarten ist.

Die Oxydation des n-Heptans wurde unter 5–6 atü in einem Reaktionsofen aus V2A durchgeführt.

Die Reaktionsprodukte wurden mit 2 n NaOH unter Zusatz von Phenolphthalein ausgeschüttelt, wobei ein Überschuß an Lauge vermieden wurde. Die Na-Salzlösungen wurden auf dem Dampfbad zur Trockene eingedampft und dann ein aliquoter Teil des Salzgemisches dem Schmidt-Abbau unterworfen.

Das von sauren Bestandteilen weitgehend befreite Oxydat wurde dann durch Destillation aufgearbeitet.

Die nach Abdestillieren des überschüssigen Kohlenwasserstoffes als Sumpf verbleibende Neutralölfraction I wurde zur Entfernung der esterartig gebundenen Säuren 3 Stdn. unter gutem Rühren mit der doppelt molaren Menge an 20-proz. Kalilauge (bezogen auf Estergehalt) auf dem Dampfbad verseift und anschließend destilliert.

Die Neutralölfraction II hatte folgende Siedebereiche

aus n-Heptan-Oxydation	142–176°/760 Torr
aus n-Nonan-Oxydation	82–116°/ 22 Torr

Bei der Aufarbeitung des n-Octadecan-Oxydates wurde auf die Verseifung der Neutralölfraction I verzichtet, da diese keinen nachweisbaren Estergehalt besaß.

Die Bilanzen dreier typischer Oxydationen zeigt Tab. 2, die weitere Aufarbeitung ergibt sich aus den Tab. 4, 5 und 1.

²⁵⁾ A. N. BASCHKIROW und Mitarbb., Ber. Akad. Wiss. UdSSR 126, 1282 [1959]; s. auch L. S. WARTANJAN, S. K. MAISUS und N. M. EMANUEL, J. physic. Chem. (russ.) 30, 862 [1956].