

13. 4- $[\beta$ -Oximino- α -phenyl-propyl]-3-phenyl-isoxazon-(5) (VIIIa): Eine Lösung von 0.65 g Natrium in 65 ccm absol. Äthanol wurde mit 4 g (0.025 Mol) 3-Phenyl-isoxazon-(5);¹⁰⁾ versetzt und unter Kühlung und kräftigem Rühren zu einer Lösung von 4.59 g (0.025 Mol) 1-Chlor-2-oximino-1-phenyl-propan¹⁾ in 25 ccm absol. Äthanol gegossen. Die Mischung färbte sich vorübergehend blaugrün und schied Natriumchlorid aus. Sie wurde noch 1 Stde. unter Kühlung, 30 Min. bei Raumtemperatur weitergerührt und dann 12 Stdn. stengelassen. Darauf wurde abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingengt. Beim Versetzen mit absol. Äther schieden sich farblose Kristalle aus. Schmp. 174–175° (Zers.) (aus verd. Methanol). Ausb. 3.3 g (43% d. Th.) VIIIa.

C₁₈H₁₆N₂O₃ (308.3) Ber. C 70.12 H 5.23 N 9.09 Gef. C 70.28 H 5.31 N 9.33

14. 4- $[\beta$ -Acetyloximino- α -phenyl-propyl]-3-phenyl-isoxazon-(5): Aus 1 g VIIIa und 15 ccm Acetanhydrid durch 3stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade. Schmp. 134–135° unter Gasentwicklung (aus Methanol). Ausb. 0.55 g (48% d. Th.).

C₂₀H₁₈N₂O₄ (350.4) Ber. C 68.56 H 5.18 N 7.99 Gef. C 68.36 H 5.21 N 8.06

15. 4- $[\beta$ -Oximino- α -(diäthyl-methyl)-äthyl]-3-phenyl-isoxazon-(5) (VIIIb): Analog 13. aus 0.8 g Natrium, 4 g (0.025 Mol) 3-Phenyl-isoxazon-(5) in 85 ccm absol. Äthanol und 4.1 g (0.025 Mol) 2-Chlor-1-oximino-3-äthyl-pentan¹⁾ in 20 ccm absol. Äthanol. Der nach dem Eindampfen erhaltene Rückstand wurde aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 152–154°. Ausb. 3.4 g (47% d. Th.) VIIIb.

C₁₆H₂₀N₂O₃ (288.3) Ber. C 66.65 H 6.99 N 9.72 Gef. C 66.43 H 7.20 N 9.75

¹⁰⁾ A. HANTZSCH, Ber. dtsh. chem. Ges. 24, 502 [1891].

FRIEDRICH ASINGER und KURT HALCOUR¹⁾

Über die Abhängigkeit der Reaktionsfähigkeit funktioneller Gruppen in Paraffinkohlenwasserstoffen von ihrer Stellung in der Molekel, XIV²⁾

Über die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte der Einwirkung von Distickstoff-pentoxyd bzw. weißer, rauchender Salpetersäure auf n-Octan

Aus dem Institut für Chemische Technologie
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen
(Eingegangen am 5. Juli 1960)

Die bei direkter Nitrierung von n-Octan mit reinem Distickstoff-pentoxyd bzw. mit farbloser, rauchender, Phosphor-pentoxyd enthaltender, 100-proz. Salpetersäure entstehenden Mononitrooctane, Octylnitrate und Octanone erweisen sich als Gemische sämtlicher möglicher Stellungsisomerer. Die Fehresultate verschiedener Autoren sind auf unzulängliche Aufarbeitungs- bzw. Analysemethoden zurückzuführen.

Vor einiger Zeit wurde berichtet, daß bei der direkten Nitrierung der Paraffinkohlenwasserstoffe nach den drei wichtigsten Verfahren identische Gemische sämt-

¹⁾ Diplomarb. K. HALCOUR, Techn. Hochschule Aachen 1960.

²⁾ XIII. Mitteil.: F. ASINGER, G. GEISELER und G. MÜLLER, Chem. Ber. 93, 2491 [1960].

licher theoretisch möglicher Mononitroparaffine gebildet werden. An Hand von n-Octadecan³⁾ bzw. n-Hexatriacontan⁴⁾ konnte eindeutig gezeigt werden, daß keine Bevorzugung der Substitution an irgendeiner Stelle der Paraffinkohlenwasserstoff-Molekel stattfindet und daß auch das Nitrierungsverfahren selbst keinen Einfluß auf die Verteilung der Nitrogruppe hat. Nur die Substitution am Ende der Molekel ist etwas gehemmt, da die Reaktionsgeschwindigkeit des primären Wasserstoffatoms einer Methylgruppe gegenüber der einer Methylengruppe herabgesetzt ist. Es herrschen daher etwa die gleichen Verhältnisse wie bei der Chlorierung⁵⁾, Sulfochlorierung⁶⁾, Sulfoxydation⁷⁾ und Chlorphosphonylierung⁸⁾.

Damit waren die ursprünglichen Resultate von KONOWALOFF⁹⁾, GRUNDMANN¹⁰⁾ und neuerdings NAMETKIN und Mitarbb.¹¹⁾, daß bei der Nitrierung der Paraffinkohlenwasserstoffe die Nitrogruppe nur an das C-Atom 2 herantritt, richtiggestellt. Die Fehlresultate der einzelnen Forscher konnten auf das unterschiedliche Reaktionsverhalten von Nitroparaffinen bzw. Ketonen und auf die großen Löslichkeitsunterschiede von Semicarbazonen in Abhängigkeit von der Stellung der funktionellen Gruppen in der Molekel zurückgeführt werden¹²⁾.

1951 berichteten wiederum A. I. TITOFF und N. W. SCHITOFF¹³⁾, daß bei der Nitrierung von n-Octan mit Distickstoff-pentoxyd in Tetrachlorkohlenstofflösung nur 2-Nitro-octan und Octyl-(2)-nitrat entstehen, und 1958 fanden M. BENDER und Mitarbb.¹⁴⁾, daß bei der Nitrierung von n-Octan mit weißer, rauchender, 100-proz. Salpetersäure mit unterschiedlichen Zusätzen von Phosphor-pentoxyd bzw. Distickstoff-pentoxyd 2-Nitro-octan, Octyl-(2)-nitrat und Octanon-(2) gebildet werden, Resultate, die unseren bisherigen Feststellungen völlig widersprechen und mit den als unrichtig erkannten Ergebnissen von NAMETKIN und Mitarbb. übereinstimmen.

Wir haben daher die direkte Nitrierung des n-Octans nach den von TITOFF und SCHITOFF bzw. von BENDER und Mitarbb. beschriebenen Verfahren wiederholt, um den Einfluß der Reaktionsbedingungen auf die Zusammensetzung der Mononitro-octane, Octylnitrate und Octanone kennenzulernen.

Die Konstitutionsermittlung des Nitrierungsproduktes von n-Octan durch TITOFF und SCHITOFF erfolgte ganz ähnlich wie seinerzeit bei NAMETKIN und Mitarbb. Sie oxydierten das Nitrooctan unbekannter Zusammensetzung mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung im alkalischen Medium zum Octanon. Die Identifizierung der

³⁾ F. ASINGER, G. GEISELER und W. D. WIRTH, Chem. Ber. **90**, 1987 [1957].

⁴⁾ F. ASINGER, G. GEISELER und H. J. SCHULTZE, Chem. Ber. **92**, 347 [1959].

⁵⁾ F. ASINGER, Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 668 [1942].

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

⁷⁾ F. ASINGER, G. GEISELER und H. ECKOLDT, Chem. Ber. **89**, 1037 [1956].

⁸⁾ G. GEISELER, F. ASINGER und M. FEDTKE, Chem. Ber. **93**, 765 [1960].

⁹⁾ M. KONOWALOFF, J. russ. physik.-chem. Ges. **25**, 472 [1893]; Ber. dtsh. chem. Ges. **26**, IV, Ref. 878 [1893].

¹⁰⁾ CH. GRUNDMANN, Chemie **56**, 159 [1943]; Ber. dtsh. chem. Ges. **77**, 82 [1944].

¹¹⁾ S. S. NAMETKIN, S. S. NIFONTOWA und R. JA. SUSCHTSCHIK, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **70**, 241 [1950]; C. A. **45**, 6568 [1951].

¹²⁾ F. ASINGER, G. GEISELER und M. HOPPE, Chem. Ber. **90**, 114 [1957]; F. ASINGER, G. GEISELER und P. LAUE, ebenda **90**, 485 [1957]; F. ASINGER, G. GEISELER und W. D. WIRTH, ebenda **90**, 1987 [1957].

¹³⁾ Ber. Akad. Wiss. UdSSR **81**, 1085 [1951].

¹⁴⁾ M. BENDER, J. FIGUERAS JR. und M. KILPATRICK, J. org. Chemistry **23**, 410 [1958].

erhaltenen Ketone geschah über das 2,4-Dinitrophenylhydrazon. Dieses war identisch mit dem 2,4-Dinitrophenylhydrazon eines synthetisch hergestellten Octanons-(2). Die Aufklärung der Zusammensetzung des Octylnitrats geschah auf folgendem Wege: Octylnitrat wurde über Octanol in das Octanon übergeführt; hiervon wurde ebenfalls das 2,4-Dinitrophenylhydrazon hergestellt, das mit dem von synthetischem Octanon-(2) in den Eigenschaften übereinstimmte. Auf Grund dieser Befunde schlossen die Forscher, daß in dem Nitrierungsprodukt von n-Octan mit Distickstoffperoxyd hauptsächlich 2-Nitro-octan und Octyl-(2)-nitrat vorhanden sind.

In der Arbeit der obigen Forscher sind keinerlei Angaben über die Ausbeuten bei den einzelnen Reaktionen (Oxydation der Mononitro-octane zu Octanon, 2,4-Dinitrophenylhydrazon-Bildung aus den Octanonen und Endausbeute an reinem 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Octanons-(2) nach dem Umkristallisieren) zu finden.

Die fehlerhafte Aussage einer bevorzugten Substitution am C-Atom 2 bei der Nitrierung beruht im Prinzip immer auf einer mehrfachen Selektion zugunsten des Substitutionsproduktes in 2-Stellung bei der Aufarbeitung des Nitrierungsproduktes.

Vor kurzer Zeit haben wir an Hand stellungsisomerer Octanone und deren Semicarbazone festgestellt, daß diese Selektion bewirkt wird:

a) durch eine unterschiedliche Oxydationsgeschwindigkeit der isomeren Nitroverbindungen bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat oder Wasserstoffperoxyd im alkalischen Medium; das 2-Nitro-octan wird etwa 3 mal schneller als 4-Nitro-octan und $2^{1/2}$ mal schneller als 3-Nitro-octan umgesetzt¹⁵⁾. Bei partieller Oxydation von Gemischen stellungsisomerer Nitroparaffine erscheint daher das Methylketon in höherem Prozentsatz als ihm gemäß der Substitutions-Gesetzmäßigkeiten zukommt.

b) durch die unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeit der so hergestellten Ketone mit Semicarbazid oder Hydroxylamin. Wir fanden¹⁶⁾, daß die Bildungsgeschwindigkeit des Semicarbazons beim Octanon-(2) etwa 4 mal größer ist als beim Octanon-(4) und etwa 3 mal größer als beim Octanon-(3). Falls keine quantitative Ausbeute angestrebt wird, reichert sich das Umsetzungsprodukt des Methylketons an.

c) durch eine unterschiedliche Löslichkeit der aus den stellungsisomeren Octanonen hergestellten Semicarbazone. Wir konnten feststellen¹⁶⁾, daß von den stellungsisomeren Semicarbazonen das Semicarbazon des Methylketons am schwersten löslich ist und am leichtesten kristallisiert. Beim Umkristallisieren fällt daher beim Abkühlen das Semicarbazon des Methylketons leicht und mit guten Ausbeuten aus, während die Semicarbazone der anderen sekundären Ketone in der Mutterlauge verbleiben. Da dies auch bei den Oximen der Fall ist, kann mit Sicherheit angenommen werden, daß dies auch für die 2,4-Dinitrophenylhydrazone zutrifft.

Aus diesen Befunden ergibt sich, daß bei nicht quantitativem Arbeiten schließlich das reine Umsetzungsprodukt des Methylketons erhalten wird. Die Endausbeuten, berechnet auf ursprünglich eingesetztes Nitroparaffin, sind aber entsprechend gering.

Die Identifizierung ihrer Nitrierungsprodukte bewerkstelligten BENDER und Mitarbb. durch Infrarot-Analyse. Sie fanden, daß bei der Nitrierung von n-Octan mit weißer, rauchender, 100-proz. Salpetersäure mit Zusätzen von Phosphorperoxyd

¹⁵⁾ F. ASINGER, G. GEISELER und M. HOPPE, Chem. Ber. 90, 114 [1957].

¹⁶⁾ F. ASINGER, G. GEISELER und P. LAUE, Chem. Ber. 90, 485 [1957].

bzw. Distickstoff-pentoxyd hauptsächlich 2-Nitro-octan, Octyl-(2)-nitrat, Octanon-(2) und Carbonsäuren gebildet werden. Octanon-(2) wurde nach Abtrennung mit GIRARDS Reagenz als 2.4-Dinitrophenylhydrazon identifiziert. Die Bestimmung des 2-Nitro-octans basierte auf der charakteristischen IR-Absorptionsbande von synthetischem 2-Nitro-octan.

Die Beweisführung von BENDER und Mitarbb., daß synthetisches Octyl-(2)-nitrat und „Octylnitrat“, gewonnen durch Nitrierung von n-Octan mit weißer, rauchender, 100-proz. Salpetersäure (vgl. „Run“ 16 und 17 der betr. Arbeit), bei der weiteren Oxydation mit weißer, rauchender, 100-proz. Salpetersäure in Octanon-(2) übergehen, ist nicht stichhaltig; die Tatsache, daß synthetisches Octanon-(2) und die durch Oxydation der „Octylnitrate“ hergestellten Octanone das gleiche Verhalten im IR-Spektrum zeigen, ist nicht beweiskräftig. Stellungsisomere Octylnitrate unterscheiden sich im IR-Spektrum wahrscheinlich kaum, da, wie wir festgestellt haben, das nach dem Verfahren von BENDER und Mitarbb. erhaltene „Octylnitrat“ aus einem Gemisch sämtlicher stellungsisomerer Octylnitrate besteht.

Zur Aufklärung der Zusammensetzung der Nitrierungsprodukte des n-Octans nitrierten wir reines n-Octan nach dem Verfahren von TITOFF und SCHITOFF mit Distickstoff-pentoxyd in Tetrachlorkohlenstofflösung bei 0° und bei Rückflußtemperatur des Tetrachlorkohlenstoffs (Versuche 5a und 5b der betr. Arbeit) und nach der Methode von BENDER und Mitarbb. mit weißer, rauchender, 100-proz. Salpetersäure mit einem Zusatz von Phosphorpentoxyd bei 4° (Versuch 5 der betr. Arbeit). Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte geschah in allen Fällen ungefähr gleich.

Aus dem Reaktionsprodukt wurde zunächst durch Ausschütteln mit Wasser (bei dem Versuch nach BENDER und Mitarbb.) bzw. mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung (bei den Versuchen nach TITOFF und SCHITOFF) der größte Teil der entstandenen Carbonsäuren entfernt.

Die Ermittlung der Zusammensetzung der entstandenen Nitrooctane geschah, um eine Selektion zugunsten des 2-Nitroproduktes auszuschalten, folgendermaßen: Die in dem Nitrierungsprodukt enthaltenen Mononitrooctane wurden wie bereits früher die Nitrododecane¹⁷⁾, Nitrooctadecane³⁾ und Nitrohexatriacontane⁴⁾ in Form der Kaliumsalze der *aci*-Form in verdünnter methanol. Lösung mit Ozon quantitativ zu den entsprechenden Carbonylverbindungen oxydiert. Für die Identifizierung der stellungsisomeren Carbonylverbindungen wählten wir den Weg der Gas- und Papierchromatographie und nicht die Überführung in die 2.4-Dinitrophenylhydrazone.

Die gaschromatographischen Untersuchungen der Testsubstanzen Octanal, Octanon-(2), -(3) und -(4) ergaben, daß sich die Retentionszeiten von Octanon-(2), -(3) und -(4) deutlich unterscheiden, während die Retentionszeiten von Octanon-(2) und Octanal so wenig verschieden sind, daß sich bei der Untersuchung eines Gemisches der vier möglichen isomeren Carbonylverbindungen des n-Octans die peaks von Octanal und Octanon-(2) überlagern (s. Tab. 2, Nr. 1–3). Um zu unterscheiden, ob der dem Octanon-(2) und Octanal zugeordnete peak nur durch Octanon-(2) oder durch ein Gemisch von Octanon-(2) und Octanal verursacht wird, wurde mit fuchsin-schwefliger Säure die An- oder Abwesenheit von Octanal qualitativ nachge-

¹⁷⁾ F. ASINGER, Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 73 [1944].

wiesen. Bei positiver Aldehydreaktion wurde Octanal quantitativ neben den Ketonen bestimmt¹⁸⁾. Die Untersuchung ergab, daß in dem Octanongemisch, welches durch Ozonisierung aus den Nitrooctanen nach BENDER und Mitarbb. erhalten wurde, etwa 10% Octanal vorhanden waren (theoret. Wert 14.3%, errechnet aus dem Verhältnis der relativen Reaktionsgeschwindigkeiten von primären und sekundären Wasserstoffatomen = 1:3). Bei den Aufarbeitungsprodukten der Nitrierungsversuche nach TITOFF und SCHITOFF wurde kein Aldehyd gefunden. Dieser Unterschied ist wohl auf die verschiedene Ozonisierungsdauer (5 Min. bei dem Versuch von BENDER und Mitarbb. gegenüber 2 Stdn. bei den Versuchen nach TITOFF und SCHITOFF) zurückzuführen. Bei der Ozonisierung der Nitrooctane des Versuches 5 nach BENDER und Mitarbb. wurde das Durchbrechen des Ozons in eine KJ-Stärkelösung als Kriterium für das Ende der Ozonisierung gewählt; bei der Ozonisierung der Nitrooctane der Versuche 5a und 5b nach TITOFF und SCHITOFF galt dagegen die Farbänderung der Lösung der *aci*-Form der Nitrooctane von Tiefrot nach Hellgelb als Endpunkt der Ozonisierung. Bei dieser Verfahrensweise wird der Aldehyd durch das Ozon in die Säure übergeführt.

Durch die gaschromatographischen Resultate und ihre quantitative Auswertung konnte bewiesen werden, daß die drei isomeren Octanone in den Aufarbeitungsprodukten zu ungefähr gleichen Anteilen vorliegen. Somit waren vorher die drei isomeren sekundären Nitrooctane in ungefähr gleichen Mengen entstanden (Ergebnisse s. Tab. 2, Nr. 4–6).

Diese Ergebnisse stimmen mit den von uns früher erhaltenen Resultaten einer statistischen Verteilung der Nitrogruppe völlig überein und zeigen, daß die Ergebnisse von TITOFF und SCHITOFF bzw. von BENDER und Mitarbb. nicht zu Recht bestehen. Nach den Resultaten dieser Forscher hätte bei der gaschromatographischen Untersuchung der Octanone ausschließlich oder hauptsächlich nur ein peak von Octanon-(2) erhalten werden dürfen.

Mit einem weiteren Teil des bei der Ozonisierung der Nitrooctane entstandenen Gemisches an Octanonen wurde wie bei früheren Untersuchungen^{3,4)} die Reaktion nach BAEYER-VILLIGER¹⁹⁾ durchgeführt. Wir überführten die Octanone mit Perbenzoesäure in die entsprechenden Ester und diese durch Umsetzung mit Hydroxylamin in die Hydroxamsäuren, welche sich auf papierchromatographischem Wege voneinander trennen ließen²⁰⁾.

Da bei der Reaktion nach BAEYER-VILLIGER 80-90-proz. Ausbeuten erhalten werden und außerdem alle stellungsisomeren Ketone praktisch gleich schnell reagieren¹⁶⁾, kann es nicht zur Anreicherung irgendeines Esters kommen. Wichtig waren in diesem Zusammenhange noch die Feststellungen von S. L. FRIESS und R. PINSON JR.²¹⁾, wonach bei der BAEYER-VILLIGER-Reaktion aus Methylketonen nur Essigsäureester entstehen.

¹⁸⁾ J. MITCHELL und D. M. SMITH, *Analytic. Chem.* **22**, 746 [1950].

¹⁹⁾ A. V. BAEYER und V. VILLIGER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **32**, 3625 [1899]; **33**, 858 [1900]; V. FRANZEN und H. KRAUCH, *Chemiker-Ztg.* **79**, 627 [1955].

²⁰⁾ W. PRITZKOW und K. A. MÜLLER, *Liebigs Ann. Chem.* **597**, 167 [1956]; E. BAYER und K. H. REUTHER, *Angew. Chem.* **68**, 698 [1956]; F. MICHEEL und H. SCHWEPPE, ebenda **66**, 136 [1954].

²¹⁾ J. Amer. chem. Soc. **74**, 1302 [1952].

Eine papierchromatographische Trennung der bei dieser Arbeitsweise aus dem Octanon-Gemisch zu erwartenden Hydroxamsäuren ist mit einem einzigen Laufmittel nicht möglich. Es wurde daher einmal mit einem Octanol/Ameisensäure/Wasser-Gemisch gearbeitet, womit nach PRITZKOW und MÜLLER²⁰⁾ eine Bestimmung der Säuren von der Kettenlänge C₂–C₅ gut möglich ist, während die Säuren von C₅–C₇ mit Benzol/Ameisensäure/Wasser-Gemisch nach A. R. THOMPSON²²⁾ getrennt wurden.

Wäre bei der Nitrierung des n-Octans nach TITOFF und SCHITOFF und nach BENDER und Mitarbb. die Nitrogruppe ausschließlich an das C-Atom 2 herangetreten, dann hätte bei der Ozonisation nur Octanon-(2) und bei der BAEYER-VILLIGER-Reaktion nur Essigsäure-hexylester bzw. nach der Umsetzung mit Hydroxylamin nur Acet-hydroxamsäure entstehen können.

Tab. 1. R_F-Werte der Hydroxamsäuren, die bei der Aufarbeitung der Nitrooctane aus den Nitrierungsversuchen nach TITOFF und SCHITOFF und nach BENDER und Mitarbb. entstanden waren, verglichen mit den R_F-Werten der Testsubstanzen (Schleicher & Schüll 2043b MGL; 25°)

Laufmittel	C-Zahl	Werte für die einzelnen Test-Hydroxamsäuren	Werte des Test-Hydroxamsäure-Gemisches	Werte der Hydroxamsäuren aus den Versuchen nach TITOFF und SCHITOFF		Werte der Hydroxamsäuren aus dem Versuch 5 nach BENDER und Mitarbb.
				Versuch 5a	Versuch 5b	
a)	1	0.12	0.10	—	—	—
	2	0.21	0.18	0.17	0.17	0.17
	3	0.37	0.32	0.32	0.33	0.32
	4	0.56	0.54	0.53	0.54	0.53
	5	0.74	0.71	0.69	0.68	0.71
	6	0.83	0.86	0.85	0.85	0.86
	7	0.86	—	—	—	—
b)	1	0	0.01	—	—	—
	2	0	0.01	0.01	0.01	0.01
	3	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	4	0.04	0.01	0.01	0.01	0.01
	5	0.11	0.12	0.11	0.11	0.13
	6	0.28	0.26	0.25	0.26	0.27
	7	0.54	0.53	—	—	—
c)	1	0	0	—	—	—
	2	0	0	0	0	0
	3	0.01	0	0	0	0
	4	0.03	0	0	0	0
	5	0.10	0.10	0.10	0.09	0.10
	6	0.23	0.23	0.25	0.26	0.20
	7	0.45	0.44	—	—	—

a) n-Octanol/Ameisensäure/Wasser (3 : 1 : 3); absteigend.

b) Benzol/Ameisensäure/Wasser (1 : 1 : 1); absteigend.

c) Benzol/Ameisensäure/Wasser (1 : 1 : 1); aufsteigend.

Bei der papierchromatographischen Trennung der Hydroxamsäuren ergab sich aber, daß alle theoretisch zu erwartenden Carbonsäuren (C₂–C₆) aus den nach den Nitrierungsverfahren nach TITOFF und SCHITOFF und nach BENDER und Mitarbb.

²²⁾ Austral. J. sci. Res., Ser. B 4, 180 [1951].

hergestellten Mononitrooctanen erhalten werden, daß also entgegen den Befunden dieser Autoren nicht nur Substitution in 2-Stellung, sondern auch an sämtlichen anderen Kohlenstoffatomen des Octanmoleküls stattfindet.

Tab. 2. Gaschromatographische Untersuchungsergebnisse der isomeren Carbonylverbindungen des n-Octans

Nr.	Substanz	Retentionszeit (Sek.) Integratorimpulse				Aldehyd- nachweis
		-on-(4)	-on-(3)	-on-(2)	-al	
1	<i>Testgemisch</i> Octanon-(2), -(3), -(4), Octanal (1:1:1:0.5)	770	920	1135		+
		10990	15100	19300		
2	<i>Testgemisch</i> Octanon-(2), -(3), -(4) (1:1:1)	765	920	1090	—	—
		11900	16630	13440	—	
3	<i>Einzelsubstanzen</i>	740	920	1080	1175	
4	Versuch 5 nach BENDER $\text{RNO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{>C=O}$	780	920	1135		+
		11320	14800	18640		
5	Versuch 5 a nach TITOFF $\text{RNO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{>C=O}$	750	900	1100		—
		14540	12120	13540		
6	Versuch 5 b nach TITOFF $\text{RNO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{>C=O}$	745	890	1070		—
		10300	8600	8250		
7	Versuche 5 nach BENDER Octanone	760	920	1110	—	—
		10100	15920	14390	—	
8	Versuch 5 nach BENDER $\text{RONO}_2 \rightarrow \text{ROH} \rightarrow \text{>C=O}$	770	905	1100		—
		12990	17900	13900		
9	Versuch 5 a nach TITOFF $\text{RONO}_2 \rightarrow \text{ROH} \rightarrow \text{>C=O}$	760	910	1100		—
		11700	15500	12600		
10	Versuch 5 b nach TITOFF $\text{RONO}_2 \rightarrow \text{ROH} \rightarrow \text{>C=O}$	740	890	1065		—
		9720	13800	10120		

Tab. 1 zeigt die bei den einzelnen Versuchen erhaltenen R_F -Werte. Da diese relativ stark von den äußeren Bedingungen beeinflusst werden, wurden gleichzeitig neben den zu trennenden Hydroxamsäuren als Testsubstanzen reine Hydroxamsäuren der Kettenlänge $C_1 - C_7$ aufgebracht.

Aus der Übereinstimmung der gas- und papierchromatographischen Ergebnisse mit früheren Resultaten^{3,4,17)} ergibt sich, daß die Reaktionsbedingungen bei der direkten Nitrierung von n-Octan nach TITOFF und SCHITOFF und nach BENDER und Mitarbb. auch hier ohne Einfluß auf die Orientierung der Nitrogruppe in der Paraffinkohlenwasserstoff-Molekel sind.

Nach Abtrennung der Nitrooctane und der Reste der entstandenen Carbonsäuren aus dem Reaktionsprodukt mit methanol. Kalilauge blieben die übrigen Reaktionsprodukte aus den Nitrierungsversuchen nach TITOFF und SCHITOFF und nach BENDER und Mitarbb. zurück. Diese bestanden in allen Fällen aus Octanol (entstanden durch

Verseifung des primär vorliegenden Octylnitrat). In dem Reaktionsprodukt aus dem Nitrierungsversuch nach BENDER und Mitarbb. war neben Octanol noch bei der Nitrierung entstandenes Octanon und nicht umgesetztes *n*-Octan enthalten.

Das Gemisch Octanol/Octanon/*n*-Octan wurde durch fraktionierte Destillation in die einzelnen Komponenten getrennt. Das so isolierte Octanon wurde gaschromatographisch untersucht. Nach den Resultaten von BENDER und Mitarbb. dürfte hierbei nur der peak von Octanon-(2) erscheinen. Es ergab sich jedoch, daß bei der Nitrierung des *n*-Octans nach BENDER und Mitarbb. die drei möglichen isomeren *n*-Octanone in ungefähr gleichen Anteilen entstanden waren (s. Tab. 2, Nr. 7).

Das bei der Aufarbeitung der Reaktionsprodukte aus den Nitrierungsversuchen nach TITOFF und SCHITOFF und nach BENDER und Mitarbb. abgetrennte Octanol wurde mit Kaliumdichromat²³⁾ zum Octanon oxydiert. Auch dieses Produkt wurde gaschromatographisch untersucht. Träfen die Ergebnisse der obigen Autoren zu, müßte auch hierbei hauptsächlich der peak von Octanon-(2) vorliegen. Die Gaschromatogramme ergaben aber, daß in den Aufarbeitungsprodukten die drei möglichen isomeren *n*-Octanone in ungefähr gleichen Anteilen vorhanden waren (s. Tab. 2, 8–10). Demnach müssen auch die drei isomeren sekundären *n*-Octylnitrate bei der Nitrierung des *n*-Octans nach TITOFF und SCHITOFF und nach BENDER und Mitarbb. in ungefähr gleichen Mengen gebildet worden sein.

Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir herzlich für die Förderung der Arbeit durch finanzielle Unterstützung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

n-Octan: 595 g (4 Mole) 1-Chlor-*n*-octan, 100 g Magnesiumspäne und 1 l absol. Diäthyläther wurden in einem 2-l-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter 6 Stdn. auf dem Wasserbad gekocht. Zur Einleitung der Grignard-Reaktion dienten 1–2 g mit 5 ccm Äthylbromid in 10 ccm absol. Diäthyläther angeätzte Magnesiumspäne. Die Grignard-Lösung wurde von den ungelösten Magnesiumspänen abgossen, auf -5° gekühlt und mit etwa 8–10-proz. auf -5° abgekühlter Salzsäure zersetzt. Die äther. Schicht wurde mit Wasser neutral gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Der Äther wurde abdestilliert, der Rückstand über eine Kolonne fraktioniert. Es wurden 365 g *n*-Octan gewonnen (80% d. Th.); Sdp.₇₅₇ 125.5°, n_D^{20} 1.3975, d_4^{20} 0.7024.

Weiß, rauchende, 100-proz. Salpetersäure: Fast 100-proz. Salpetersäure wurde zweimal über der doppelten Volumenmenge konz. Schwefelsäure i. Vak. bei 10–11 Torr destilliert²⁴⁾.

Distickstoff-pentoxyd: Weiß, rauchende, 100-proz. Salpetersäure wurde unter Zugabe von sehr viel Phosphor-pentoxyd im Sauerstoff/Ozon-Strom verdampft. Das gebildete Distickstoff-pentoxyd wurde in einer Kühlfalle bei -70° aufgefangen²⁴⁾.

Nitrierung des *n*-Octans

1. Versuch 5a nach Titoff und Schitoff¹³⁾: Zu einer bei -10° hergestellten Lösung von 21.6 g (0.2 Mol) Distickstoff-pentoxyd in 100 ccm über Phosphor-pentoxyd getrocknetem Tetrachlorkohlenstoff wurden bei -10° 11.4 g (0.1 Mol) *n*-Octan gefügt. Nach kräftigem Durchschütteln wurde die homogene Mischung über Nacht bei 0° stehengelassen.

²³⁾ M. L. SHERILL, J. Amer. chem. Soc. **52**, 1990 [1930].

²⁴⁾ G. BRAUER, Handbuch der präparativen anorgan. Chemie, F. Enke Verlag, Stuttgart 1954, S. 372, 373.

II. *Versuch 5b nach Titoff und Schitoff*¹³⁾: Zu einer siedenden Mischung von 11.4 g (0.1 Mol) n-Octan und 100 ccm über Phosphorpentoxyd getrocknetem Tetrachlorkohlenstoff wurden durch einen Rückflußkühler innerhalb einer halben Stunde 32.4 g (0.3 Mol) Distickstoff-pentoxyd hinzugegeben. Es trat eine kräftige Entwicklung von nitrosen Gasen auf. Nach Zugabe des Distickstoff-pentoxyds wurde abgekühlt.

III. *Versuch 5 nach Bender und Mitarbb.*¹⁴⁾: 292 ccm weiße, rauchende, 100-proz. Salpetersäure wurden unter Rühren und Kühlung bei -20° mit 141 g Phosphorpentoxyd gemischt. Zu dieser Mischung wurden durch einen Tropftrichter 163 ccm (= 114 g) n-Octan gegeben. Nach beendeter Zugabe wurde unter Kühlung 4 Stdn. bei 4° gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch mit ca. 300 g Eis verdünnt. Die entstandenen Schichten wurden getrennt. Auf gleiche Weise wurden drei Ansätze in einem 1-l-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Rührer, Tropftrichter und Thermometer durchgeführt; die Reaktionsprodukte wurden anschließend vereinigt.

Die Aufarbeitung der Nitrierungsprodukte: Sie geschah in allen Fällen ungefähr gleich. Durch Ausschütteln des Reaktionsgemisches mit gesätt. Natriumhydrogencarbonat-Lösung (bei den Versuchen nach TITOFF und SCHITOFF) bzw. mit Wasser (bei dem Versuch nach BENDER und Mitarbb.) wurde ein großer Teil der entstandenen Carbonsäuren entfernt. Bei der Aufarbeitung der Reaktionsprodukte der Nitrierungsversuche nach TITOFF und SCHITOFF wurde dann zunächst der Tetrachlorkohlenstoff über eine Kolonne abdestilliert.

Die Abtrennung der Nitrooctane und der Reste der entstandenen Carbonsäuren geschah bei den Produkten der Nitrierung nach TITOFF und SCHITOFF folgendermaßen:

10.85 g (Vers. 5a) bzw. 14.85 g (Vers. 5b) des vom Tetrachlorkohlenstoff befreiten Reaktionsproduktes wurden mit 50 ccm (Vers. 5a) bzw. 100 ccm (Vers. 5b) 10-proz. methanol. Kalilauge 5 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Es entstand eine dunkelrote Lösung der *aci*-Form der Nitrooctane. Nach Zusatz von 50 ccm (Vers. 5a) bzw. 100 ccm (Vers. 5b) Wasser und längerem Rühren wurde getrennt. Die untere Phase wurde 3–4 mal mit Petroläther (Sdp. $40-60^{\circ}$), die obere Phase zweimal mit Wasser gewaschen. Danach wurden die Auszüge zur jeweils anderen Phase gefügt. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes aus der Nitrierung nach BENDER und Mitarbb. wurde das obere, ölige Reaktionsprodukt mit 300 ccm 10-proz. methanol. Kalilauge 3 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Es entstand eine dunkelrote methanol. Lösung. Die obere, ölige Schicht wurde abgetrennt und zweimal mit Wasser gewaschen. Die methanol. Schicht wurde mit 300 ccm Wasser verdünnt und zweimal mit Petroläther (Sdp. $40-60^{\circ}$) ausgeschüttelt. Die Auszüge kamen zur jeweils anderen Phase. Die oberen, öligen Schichten, die bei der Abtrennung der Nitrooctane erhalten wurden, wurden für sich weiter aufgearbeitet (Neutralöle).

Oxydation der Mononitrooctane mit Ozon: Die erhaltenen Lösungen der *aci*-Form der Nitrooctane wurden bei -5° ozonisiert. Die Ozonisation dauerte bei den Versuchen nach TITOFF und SCHITOFF 2 Stdn., bei dem Versuch nach BENDER und Mitarbb. 5 Min. Als Endpunkt der Ozonisation der Produkte der Nitrierungsversuche nach TITOFF und SCHITOFF galt der Farbumschlag der Lösung von Rot nach Hellgelb, während bei der Ozonisation des Nitrierungsproduktes nach BENDER und Mitarbb. das Durchbrechen des Ozons in eine KJ-StärkeLösung als Kriterium für das Ende der Reaktion gewählt wurde. Die entstandenen Carbonylverbindungen wurden mit Petroläther (Sdp. $40-60^{\circ}$) ausgeschüttelt. Nach Abdampfen des Petroläthers destillierte das Gemisch der Carbonylverbindungen bei $165-175^{\circ}$. Aus den Nitrierungsversuchen nach TITOFF und SCHITOFF waren 2 g (Vers. 5a) bzw. 7.4 g (Vers. 5b) und aus dem Nitrierungsversuch nach BENDER und Mitarbb. 4.45 g des Gemisches der Carbonylverbindungen entstanden. Der Octanalnachweis mit fuchsin-schwefliger Säure war nur bei dem Aufarbeitungsprodukt nach BENDER und Mitarbb. positiv. Die quantitative

Bestimmung¹⁸⁾ ergab ca. 10% Octanal. Ein Teil der erhaltenen isomeren Carbonylverbindungen wurde gaschromatographisch untersucht (Ergebnisse: Tab. 2, Nr. 4–6).

Gaschromatographische Trennung der Octanone: Die Untersuchungen wurden mit dem Gerät „Beckmann GC 2“ ausgeführt. Als Säule wurde eine 183 cm lange „Carbowachs 1000“-Säule und als Trägergas Wasserstoff benutzt. Es wurde unter folgenden optimalen Bedingungen gearbeitet: Druck 15 psi; Temp. 70°; Einspritzmenge: 0.02 ccm. Das Schreibgerät war mit einem Integrator ausgestattet. Die quantitative Auswertung erfolgte durch Auszählen der Integratorimpulse unter den jeweiligen peaks; gezählt wurde vom Beginn bis zum Ende des peaks. Anfang und Ende der zugehörigen Integratorimpulse wurden durch Verlängerung der peak-Minima bis zur Integratorlinie bestimmt. Durch Vergleich der jeweiligen Integratorimpulse der bei der Aufarbeitung der Reaktionsprodukte anfallenden Gemische der isomeren Carbonylverbindungen des n-Octans mit den Integratorimpulsen eines Testgemisches (Tab. 2, Nr. 1 und 2) ist eine Aussage über die ungefähre Zusammensetzung der anfallenden Isomergemische möglich.

Baeyer-Villiger-Abbau der Octanone: Je 1 g der bei der Ozonisierung entstandenen Octanone wurde mit 25 ccm Perbenzoesäure-Chloroformlösung (9 g Perbenzoesäure/100 ccm)²⁵⁾ 15 Tage im Dunkeln bei Raumtemperatur aufbewahrt. Danach wurden die einzelnen Ansätze mit 20 ccm 1 n KOH und zweimal mit je 15 ccm Wasser gewaschen. Die Lösung wurde über Calciumchlorid getrocknet. Nach Abdestillieren des Chloroforms verblieben 0.95–1 g Estergemisch (85–90% d. Th.).

Herstellung der Hydroxamsäuren^{20,22)}: Zu 120 ccm einer 5-proz. Lösung von Hydroxylamin-hydrochlorid in Methanol wurden 40 ccm 12-proz. methanol. Natronlauge gegeben. Das ausgeschiedene Salz wurde abfiltriert. 25 ccm dieser methanol. Hydroxylaminlösung wurden mit 1 ccm des Estergemisches versetzt. Nach 1 stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur wurden 0.08 ccm Eisessig zugesetzt und die so erhaltenen Hydroxamsäurelösungen papierchromatographisch untersucht.

Darstellung der Testsubstanzen: Die Ester der Carbonsäuren von C₁–C₇ und ein Gemisch derselben wurden auf die beschriebene Weise in die Hydroxamsäuren übergeführt und als Testsubstanzen bei der Papierchromatographie verwendet.

Papierchromatographische Trennung der Hydroxamsäuren^{20,22)}: Die Trennung der Hydroxamsäuren der Kettenlänge C₁–C₅ wurde mit n-Octanol/Ameisensäure/Wasser-Gemisch (3:1:3 Vol.) absteigend, die der Hydroxamsäuren von C₅–C₇ mit Benzol/Ameisensäure/Wasser-Gemisch (1:1:1 Vol.) ab- und aufsteigend durchgeführt. Zur Herstellung der Laufmittel wurden die einzelnen Flüssigkeiten im angegebenen Verhältnis miteinander gemischt und die untere wäßrige Phase von der oberen organischen Phase abgetrennt. Die organ. Phase wurde als Laufmittel verwendet, die wäßr. Phase in den Chromatographiertank zur Befeuchtung der Atmosphäre eingefüllt. Beim Arbeiten mit Benzol als Laufmittel wurde, um eine ausreichende Befeuchtung zu gewährleisten, der Tank innen noch mit Filterpapier ausgekleidet, in dem sich die unten eingefüllte wäßrige Phase emporsaugen konnte. Um bei der Chromatographie mit Benzol ein Verdunsten des Laufmittels zu verhindern, befand sich bei der absteigenden Methode am Boden des Gefäßes eine größere Schale mit dem Laufmittel. 100 mm³ der nach der obigen Vorschrift hergestellten Hydroxamsäurelösung wurden mit einer Blutzuckerpipette (Ablesegenauigkeit ± 0.5 mm³) 6 cm vom Rande des 4 cm breiten Papierstreifens (Schleicher & Schüll 2043 b MGL) entfernt auf dem markierten Startpunkt aufgebracht. Die Papierstreifen wurden zunächst 1 Sde. im Chromatographiegefäß mit den Lösungsmitteldämpfen gesättigt; anschließend wurde auf- und absteigend chromato-

²⁵⁾ G. BRAUN, Org. Syntheses, Coll. Vol. I, John Wiley & Sons, Inc., New York 1951, S. 431, 494.

graphiert. Die Laufzeit der Chromatogramme betrug 16–17 Stdn. bei n-Octanol, 4–5 Stdn. bei Benzol absteigend und ca. 6 Stdn. bei Benzol aufsteigend. Die Laufstrecken waren bei der absteigenden Methode ca. 30 cm, bei der aufsteigenden Methode ca. 20 cm lang. Nach Beendigung des Chromatographierens wurde die Lösungsmittelfront markiert, 30 Min. bei Raumtemperatur getrocknet und mit einer 5-proz. Lösung von Eisen(III)-chlorid in Methanol besprüht. Die Hydroxamsäuren wurden dann in Form violetter Eisenkomplexe auf gelbem Grund sichtbar.

Aufarbeitung des Neutralöles: Dieses besteht bei den Versuchen nach TITOFF und SCHITOFF aus Octanol (vom Octylnitrat), während bei der Aufarbeitung des Ansatzes nach BENDER und Mitarbb. ein Gemisch von n-Octan, Octanon und Octanol (vom Octylnitrat) vorliegt. Aus diesem Gemisch wurden zunächst n-Octan und Octanon fraktioniert abdestilliert. Dabei wurden 234 g n-Octan zurückgewonnen. An Octanon waren 20 g entstanden (Sdp. 165–175°; n_D^{20} : 1.4135; CO-Zahl: 114 mg CO/g (theoret. 109.5)). Das Octanongemisch wurde gaschromatographisch untersucht (s. Tab. 2, Nr. 7). Bei der Aufarbeitung lagen bei den Versuchen nach TITOFF und SCHITOFF 6.45 g (Vers. 5a) bzw. 6.7 g (Vers. 5b) Octanol als Rückstand und bei dem Versuch nach BENDER und Mitarbb. nach der Destillation 2 g Octanol als Destillat (Sdp. 175–195°) vor.

*Oxydation des Octanols*²³⁾: Zu 1 g des Octanols wurde langsam ein Gemisch von 0.325 g Kaliumdichromat, 0.25 ccm konz. Schwefelsäure und 3 ccm Wasser so zugegeben, daß die Temperatur nicht über 40° stieg. Darauf wurde noch $\frac{3}{4}$ Stdn. auf 75° erhitzt, mit viel Wasser verdünnt und mit Petroläther (Sdp. 40–60°) ausgeschüttelt. Die Petrolätherlösung wurde mit Kalilauge und Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und anschließend vom Petroläther befreit. Auch diese Produkte wurden gaschromatographisch untersucht und erwiesen sich als etwa äquimolare Gemische aller drei möglichen isomeren n-Octanone (s. Tab. 2, Nr. 8–10).

ERNST OTTO FISCHER und KLAUS PLESSKE

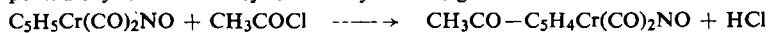
Über Aromatenkomplexe von Metallen, XLI¹⁾

Acetyl-cyclopentadienyl-chrom-nitrosyl-dicarbonyl

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 5. Juli 1960)

Durch Einwirkung von Acetylchlorid und $AlCl_3$ nach Friedel-Crafts auf Cyclopentadienyl-chrom-nitrosyl-dicarbonyl konnte gemäß



rotes Acetyl-cyclopentadienyl-chrom-nitrosyl-dicarbonyl in guter Ausbeute erhalten werden. Es wird über Darstellung, Eigenschaften und das IR-Spektrum dieses neuen Fünfring-Substitutionsproduktes berichtet.

In den bisher untersuchten Fünf- und Sechsring-Metall-Carbonylen, deren Verhalten bei aromatischen Substitutionsreaktionen in der letzten Zeit von verschiedener

¹⁾ XL. Mittel.: E. O. FISCHER, K. ULM und H. P. FRITZ, Chem. Ber. 93, 2167 [1960].