

Friedrich Asinger, Bernhard Fell, Ernst Oltay¹⁾ und Peter Schnur²⁾

Zur Frage der Isomerenbildung bei der Nitrierung einfacher und substituierter Paraffinkohlenwasserstoffe

Aus dem Institut für Technische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 28. Juli 1966)

Die Substitutionsverhältnisse bei der Nitrierung von 1- und 2-Nitro-n-octan, 1-Chlor- und 1-Brom-n-octan sowie 1-Chlor-n-decan mit konz. Salpetersäure oder Stickstoffdioxid in der Flüssigphase wurden untersucht. Die relativen Reaktivitäten der primär und sekundär gebundenen Wasserstoffatomtypen eines unsubstituierten n-Alkans bei der Nitrierung nach Grundmann bei 160° in der Flüssigphase verhalten sich wie etwa 1 : 20.

In einer Reihe von Arbeiten³⁻⁶⁾ über die direkte Nitrierung der Paraffinkohlenwasserstoffe konnten wir zeigen, daß auch hier wie bei allen anderen von uns untersuchten aliphatischen Substitutionsreaktionen⁷⁾ der Eintritt der Nitrogruppe in das Molekül nach rein statistischen Gesetzmäßigkeiten erfolgt. Alle sekundär gebundenen Wasserstoffatome eines n-Alkans werden völlig gleichmäßig substituiert, nur die fester gebundenen primären Wasserstoffatome der endständigen Methylgruppe reagieren weniger häufig. Dabei ist es belanglos, nach welchem Verfahren die direkte Nitrierung ausgeführt wird⁴⁾. Alle diesen Regelmäßigkeiten widersprechenden Ergebnisse anderer Autoren^{8,9,11,12)} konnten korrigiert werden^{3,6,10)}.

Über die Verhältnisse bei der direkten Weaternitrierung von Mononitroverbindungen höhermolekularer Paraffinkohlenwasserstoffe zu Dinitroverbindungen ist bisher wenig bekannt geworden, da die Aufmerksamkeit sich gewöhnlich auf die Monoderivate richtete,

1) Teil d. Dissertat. E. Oltay, Techn. Hochschule Aachen 1962.

2) Teil d. Diplomarb. P. Schnur, Techn. Hochschule Aachen 1964, und Teil d. Dissertat. P. Schnur, Techn. Hochschule Aachen 1966.

3) F. Asinger, Ber. dtsh. chem. Ges. **77**, 73 (1944).

4) F. Asinger, G. Geiseler und D. Wirth, Chem. Ber. **90**, 1987 (1957).

5) F. Asinger, G. Geiseler und H. J. Schultze, Chem. Ber. **92**, 347 (1959).

6) F. Asinger und K. Halcour, Chem. Ber. **94**, 83 (1961).

7) Vgl. z. B. F. Asinger und B. Fell, Erdöl und Kohle **17**, 74 (1964); ebenda **18**, 273 (1965); F. Asinger, Chemie und Technologie der Paraffinkohlenwasserstoffe, S. 630 ff., Akademie-Verlag, Berlin 1956.

8) M. Konowaloff, J. russ. physik.-chem. Ges. **25**, 472 (1893); Ber. dtsh. chem. Ges. **26**, IV, Ref. 878 (1893); Ch. Grundmann, Die Chemie **56**, 159 (1943) und Ber. dtsh. chem. Ges. **77**, 82 (1944).

9) S. S. Nameikin, S. S. Nifontowa und R. Ja. Suschtschik, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **70**, 241 (1950), C. A. **45**, 6568 (1951).

10) F. Asinger, G. Geiseler und G. Hoppe, Chem. Ber. **90**, 114 (1957); F. Asinger, G. Geiseler und P. Laue, ebenda **90**, 485 (1957).

11) A. J. Titoff und N. W. Schitoff, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **81**, 1085 (1951), C. A. **46**, 7992 (1952).

12) M. Bender, J. Figueras jr. und M. Kilpatrick, J. org. Chemistry **23**, 410 (1958).

nicht aber auf die als Nebenprodukt anfallenden Dinitroparaffine. Die Weinternitrierung einer Mononitroverbindung zu einem Dinitroparaffinkohlenwasserstoff erfordert schärfere Reaktionsbedingungen, insbesondere eine erhöhte Reaktionstemperatur, wie *Konowaloff*¹³⁾ am Diisopropyl und Diisobutyl und *Smiley* und *McRae*¹⁴⁾ am 1-Nitro-1,4-dimethyl-cyclohexan zeigen konnten.

Über die Substitutionsverhältnisse bei der Weinternitrierung einer Mononitroverbindung wurden bis jetzt zwei Angaben bekannt, die sowohl einander widersprechen als auch mit den allgemeinen Regeln für das Substitutionsgeschehen bei den Paraffinkohlenwasserstoffen nicht in Einklang zu bringen sind. *Urbanski* und *Slon*¹⁵⁾ beobachteten bei der Gasphasennitrierung mit Stickstoffdioxid hauptsächlich Mononitroverbindungen und daneben auch wenig ω,ω' -Dinitro-paraffine, während *Nametkin* und Mitarbb.⁹⁾ bei der Nitrierung des Hexatriakontans mit verd. Salpetersäure im Einschlußrohr ein zweifach sekundäres Dinitroprodukt, das 2,35-Dinitro-hexatriakontan erhalten haben wollen.

Beide Ergebnisse entsprechen nicht den Tatsachen.

Wir haben daher, um den Einfluß eines schon im Molekül vorhandenen Substituenten, insbesondere einer Nitrogruppe, festzustellen, die Isomerenbildung bei der Nitrierung von substituierten Kohlenwasserstoffen (1- und 2-Nitro-n-octan, 1-Chlor- und 1-Brom-n-octan und 1-Chlor-n-decan) untersucht.

So wurde z. B. 1-Nitro-n-octan nach dem Verfahren von *Grundmann*⁸⁾ mit konz. Salpetersäure bei 195° nitriert. Aus dem in methanolisch-wäßrigem Alkali gelösten Reaktionsprodukt wurden die neutralen Bestandteile mit Petroläther extrahiert; danach konnte das Nitrierungsprodukt aus der alkalischen Lösung durch CO₂ freigelegt und durch Extraktion mit Benzol isoliert werden³⁾.

Das so vorgereinigte Nitrierungsprodukt wurde mit Hilfe der Adsorptionschromatographie an Kieselgel weiter gereinigt. Dabei wurde das 1,x-Dinitro-n-octan-Isomeren-gemisch mit Benzol/Petroläther (1:1) und mit reinem Benzol von der Säule eluiert, nachdem zuvor nicht umgesetztes 1-Nitro-n-octan mit reinem Petroläther als Laufmittel abgetrennt worden war. Auf der Säule hinterblieb ein dunkelbraun gefärbter Rest, der mit Methanol eluiert und als aus 1-Nitro-n-octanolen-(x) bestehend angesehen wurde.

Systematische Untersuchung des Verhaltens des 1,x-Dinitro-alkan-Isomeren-gemisches bei der Adsorptionschromatographie an Kieselgel ergab, daß hierbei eine zum Teil erstaunlich gute Auftrennung in die einzelnen 1,x-Dinitro-n-octan-Isomeren stattfindet. So gelang es z. B., aus einem Gemisch der 1,x-Dinitro-n-octane (x = 4–7) 1,4- und 1,5-Dinitro-n-octan mit einer Reinheit von 100% und 1,6- und 1,7-Dinitro-n-octan mit einer Reinheit von 85% zu isolieren.

Die Identifizierung der einzelnen Isomeren erfolgte gaschromatographisch, und zwar einmal durch Bestimmung der durch Oxydation der 1,x-Dinitro-octane mit Ozon erhaltenen x-Oxo-caprylsäuren und andererseits durch Vergleich mit erstmals präparativ hergestellten 1,x-Dinitro-n-octanen (x = 4–8)²⁾.

¹³⁾ *M. Konowaloff*, Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 1852 (1895).

¹⁴⁾ *R. A. Smiley* und *J. G. McRae*, Ind. Engng. Chem. **51**, 1953 (1959).

¹⁵⁾ *T. Urbanski* und *M. Slon*, Roczniki Chem. (Ann. Soc. chim. Polonorum) **16**, 466 (1936); **17**, 161 (1937); vgl. auch *C. R.* hebdomadaire Seances Acad. Sci. **203**, 620 (1936); **204**, 870 (1937).

Das an Kieselgel wie beschrieben rein isolierte 1.x-Dinitro-n-octan-Isomeren-gemisch wurde alkalisch bromiert¹⁶⁾. Pro Mol Dinitro-n-octan wurden dabei 3.04 g-Atom Brom aufgenommen. 1.1-Dinitro-n-octan hätte nur 1 g-Atom, 1.8-Dinitro-n-octan dagegen 4 g-Atom Brom pro Mol Dinitroalkan gebunden. Ein Dinitroalkan mit einer primären und einer sekundären Nitrogruppe nimmt genau 3 g-Atom Brom pro Mol auf. Schon daraus läßt sich ableiten, daß die direkte Nitrierung vorwiegend CH₂-, kaum aber CH₃-Gruppen angreift.

Der oxydative Abbau des an Kieselgel unselektiv abgetrennten analysereinen 1.x-Dinitro-n-octan-Isomeren-gemisches erfolgte durch Behandlung der Acisalze in Chloroformsuspension mit Ozon³⁾. Dabei entstehen x-Oxo-caprylsäuren, wobei x der Stellung der in das 1-Nitro-octan-Molekül eingetretenen zweiten Nitrogruppe entspricht. Die x-Oxo-caprylsäuren wurden quantitativ in die Methyl ester übergeführt und als solche gaschromatographisch analysiert. Aus den erhaltenen Werten errechnet sich eine Verteilung im 1.x-Dinitro-n-octan-Isomeren-gemisch von etwa

14%	1.4-Dinitro-n-octan
24%	1.5-Dinitro-n-octan
29%	1.6-Dinitro-n-octan
33%	1.7-Dinitro-n-octan

Für die direkte gaschromatographische Identifizierung des 1.x-Dinitro-n-octan-Gemisches wurden die als Testsubstanzen benötigten 1.x-Dinitro-n-octane (x = 4–8) durch Umsetzung der entsprechenden 1.x-Dibrom-n-octane mit Natriumnitrit in Dimethylformamid in Anlehnung an das von Kornblum¹⁷⁾ insbesondere für Mononitroparaffine ausgearbeitete Verfahren hergestellt. Die auf diese Weise erhaltene Isomerenverteilung zeigt Tab. 1.

Tab. 1. Gaschromatographisch ermittelte Isomerenverteilung im Gemisch der 1.x-Dinitro-n-octane, erhalten durch Nitrierung von 1-Nitro-octan

Ansatz: 0.7 Mol (109 g) 1-Nitro-n-octan, 1 Mol (96 g) konz. Salpetersäure, 195°, ca. 3 Stdn.

Versuch	1.x-Dinitro-n-octane [Gew.-%]				
	1.4-	1.5-	1.6-	1.7-	1.8-
1	13	16	30	39	2
2	13	16	25	41	5
3	13	15	27	43	3
4	13	16	27	41	3
5	13	17	26	40	4
Mittelwert	13	16	27	41	3

Mit beiden Methoden waren 1.1-, 1.2- und 1.3-Dinitro-n-octane in merklichen Konzentrationen nicht nachweisbar; demnach findet erst ab Kohlenstoffatom 4 eine erkennbare Substitution statt.

¹⁶⁾ Vgl. die zusammenfassende Darstellung in: F. Asinger, Chemie und Technologie der Paraf-finkohlenwasserstoffe S. 300f, Akademie-Verlag, Berlin 1956.

¹⁷⁾ N. Kornblum, M. O. Larson, R. K. Blackwood, D. D. Mooberry, E. P. Oliveto und G. E. Graham, J. Amer. chem. Soc. 78, 1497 (1956); vgl. auch N. Kornblum, Organic Reactions, Vol. 12, S. 101, John-Wiley u. Sons, Inc., London, New York 1962, und P. Noble jr., F. G. Borgardt und W. L. Reed, Chem. Reviews 64, 19 (1964).

Dies steht in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen, die bei der Sulfochlorierung von Hexan-sulfochlorid-(1)¹⁸ erhalten wurden.

Bei der gaschromatographischen Trennung des 1.x-Dinitro-n-octan-Isomeren-gemisches mußten, da bei der Auswertung der Testchromatogramme mit eingewogenen definierten 1.x-Dinitro-n-octanen z. T. erhebliche Differenzen zu den gefundenen Werten auftraten, Korrekturfaktoren für die einzelnen Isomeren eingeführt werden (nähere Angaben hierzu vgl. l. c.²); Veröffentlichung in Vorbereitung). Besonders auffällig trat dies beim 1.7- und 1.8-Dinitro-n-octan in Erscheinung, also den Isomeren mit der zweiten Nitrogruppe am vorletzten bzw. letzten Kohlenstoffatom. Gleiches wurde auch im Falle der Mononitrodecane, nämlich beim 1- und 2-Nitro-n-decan, gefunden. Ebenso verhalten sich auch die entsprechenden Nitroderivate der 1-Halogenalkane.

Den Ergebnissen in Tab. 1 kann entnommen werden, daß der Einfluß der Nitrogruppe in 1-Stellung bei der Weiternitrierung bis zum vierten Kohlenstoffatom so wirksam ist, daß erst ab hier eine allerdings noch nicht statistische Substitution eintritt.

Während unsere Untersuchungen im Gange waren, erschien eine Veröffentlichung von *Hofman* und Mitarbb.¹⁹, die mit Hilfe der Kernresonanzspektroskopie am Beispiel einer homologen Reihe primärer Nitroparaffine (von Nitroäthan bis zum 1-Nitro-hexan) den induktiven Effekt der Nitrogruppe untersuchten. Dabei konnte gezeigt werden, daß bis zum vierten Kohlenstoffatom entkoppelte Methylensignale registriert werden, d. h., der induktive Effekt einer primären Nitrogruppe ist bis zum Kohlenstoffatom 4 wirksam, was unsere präparativ gefundenen Ergebnisse unterstützt.

Auf unseren quantitativen Resultaten der Nitrierung von 1-Nitro-octan aufbauend, untersuchten wir, ob der gleiche behindernde Effekt auch bei der Nitrierung von 2-Nitro-n-octan, 1-Chlor- und 1-Brom-n-octan und 1-Chlor-n-decan auftritt. Allerdings konnte in diesen Fällen nur eine unsichere quantitative Auswertung der gaschromatographischen Aufnahme der erhaltenen Nitrierungsprodukte gemacht werden, da wegen der großen präparativen Schwierigkeiten vorerst keine Vergleichssubstanzen hergestellt wurden.

Bei der Identifizierung der einzelnen Isomeren wurde in Analogie zu den Verhältnissen beim 1.x-Dinitro-n-octan angenommen, daß das 1.8-Derivat den höchsten Siedepunkt besitzt, als letztes Isomeres im Gaschromatogramm erscheint und sich die anderen Isomeren in der Reihe 1.7-, 1.6-, 1.5-Derivat im Gaschromatogramm davor einordnen.

Auf diese Weise konnte festgestellt werden, daß alle untersuchten Substituenten bei der Nitrierung den Eintritt des neuen Substituenten in ihrer Nähe hemmen, wobei dieser Einfluß über die beiden benachbarten Kohlenstoffatome hinaus wirksam ist.

In Tab. 2 sind die gefundenen Gew.-% der isomeren Disubstitutionsprodukte angegeben, wobei die Bestimmung der prozentualen Anteile entsprechend den Flächenprozenten der „peaks“ in den Chromatogrammen erfolgte.

¹⁸ *F. Asinger, B. Fell und H. Scherb*, Chem. Ber. **96**, 2831 (1963).

¹⁹ *W. Hofman, L. Stefaniak, T. Urbanski und M. Witanowski*, J. Amer. chem. Soc. **86**, 554 (1964).

Die übliche Aufarbeitung des Nitrierungsproduktes über das Acisalz und die nachgeschaltete Reinigung an Kieselgel erfolgten quantitativ, wie durch gaschromatographische Analysen der jeweils vor und nach dem Isomerengemisch isolierten Fraktionen belegt wurde.

Tab. 2. Zusammensetzung der Isomerengemische ^{*)}, die bei der Nitrierung von substituierten Octanen sowie 1-Chlor-n-decan mit konz. Salpetersäure erhalten werden
Ansatz: 0.5 Mol Kohlenwasserstoff, 1 Mol (96 g) konz. Salpetersäure, ca. 160°

Ver-such	Nitrierungs-gemisch A.x-Nitro-n-octan A =	Isomerenverteilung [Gew.-%]						
		x = 4	5	6	7	8	9	10
1	1-Nitro-	13	16	27	41	3	—	—
2	2-Nitro-	—	23	46	31	<1	—	—
3	1-Chlor-	—	25	44	31	<1	—	—
4	1-Brom-	—	<1	50	49	<1	—	—
5	1-Chlor-n-decan	—	13	22	23	24	19	<1

^{*)} Mittelwerte aus mehreren Versuchen; relativer Fehler $\pm 10\%$.

Aus Tab. 2 geht hervor, daß sich ein in 1-Stellung befindlicher Substituent in der Reihe $\text{NO}_2 < \text{Cl} < \text{Br}$ in steigendem Maße bemerkbar macht. So werden vom 1-Nitro-octan noch vier isomere Disubstitutionsprodukte erhalten, vom 1-Chlor-n-octan dagegen nur noch drei und vom 1-Brom-octan sogar nur noch zwei Isomere.

In diesem Zusammenhang griffen wir auch noch einmal die Nitrierung einfacher Paraffinkohlenwasserstoffe auf. Bestimmender Anlaß hierfür war u. a. die jetzt gegebene Möglichkeit der direkten gaschromatographischen Analyse von höhermolekularen Nitroalkan-Isomerengemischen, mit der wir das Verhältnis der relativen Reaktivitäten der primär und sekundär gebundenen Wasserstoffatome eines n-Alkans so genau wie möglich bestimmen wollten. Infolge der die Nitrierung eines n-Alkans immer begleitenden Neben- und Folgereaktionen — dies gilt vor allem für die Gasphasennitrierung — schwanken die Werte in der Literatur zwischen 1 : 2 und 1 : 50.

Als Beispiel nitrierten wir n-Decan in der Flüssigphase. Die fünf stellungsisomeren Nitrodecane wurden als Vergleichssubstanzen für die gaschromatographische Analyse zum Teil erstmals synthetisiert. Bei der kapillargaschromatographischen Trennung des x-Mononitro-decan-Isomerengemisches mußten, da auch hier bei der Auswertung der Testchromatogramme mit eingewogenen definierten Nitrodecan-Gemischen Differenzen zwischen berechneten und gefundenen Werten auftraten, Korrekturfaktoren für die einzelnen Isomeren eingeführt werden (vgl. hierzu l. c.²⁾). In Tab. 3 sind die Ergebnisse zusammengefaßt.

Die geringfügig stärkere Bildung von 1-Nitro-n-decan bei der Nitrierung mit Stickstoffdioxid anstelle von konz. Salpetersäure liegt praktisch noch innerhalb der Fehlergrenze der Arbeits- und Analysenmethode und ist deshalb ohne Bedeutung. Aus den Werten in Tab. 3 läßt sich ein Reaktivitätsverhältnis von primär zu sekundär gebundenen Wasserstoffatomen in einem n-Alkan wie 1 : 20 errechnen.

n-Decan wurde auch unter Zusatz von 1-Nitro-n-decan und 5-Nitro-n-decan mit konz. Salpetersäure nitriert, um zu ermitteln, ob bestimmte Isomere bei der Nitrierung bevorzugt Folgereaktionen eingehen. Die Ergebnisse sind in Tab. 4 zusammengefaßt. Den errechneten Werten liegen die entsprechenden Mittelwerte für die Bildung der betreffenden Isomeren aus Tab. 3 zugrunde. Die Menge des zugesetzten Nitrodecans entsprach etwa 20 bis 40% der erwarteten Menge an diesem Isomeren.

Tab. 3. Isomerenbildung bei der Nitrierung von n-Decan mit konz. Salpetersäure (Versuche 1—4) oder Stickstoffdioxid (Versuche 5—7)
Ansatz: 0.5 Mol n-Decan, 2.0 Mol konz. Salpetersäure, 160°

Versuch	-Nitro-n-decan [Gew.-%]				
	1-	2-	3-	4-	5-
1 (HNO ₃)	1	28	25	24	22
2	2	25	26	23	25
3	1	26	24	23	25
4	2	25	23	24	27
Mittelwert	2	26	25	24	25
5 (NO ₂)	3	22	23	25	28
6	3	21	22	26	28
7	2	24	25	26	24
Mittelwert	3	22	23	26	26

Tab. 4. Isomerenbildung bei der Nitrierung von n-Decan unter Zusatz bestimmter Mengen verschiedener Nitrodecane
Ansatz: 0.5 Mol n-Decan, 2 Mol konz. Salpetersäure, 160°

Versuch	Zugesetztes Nitro-n-decan [g]	Errechneter	Gefundener
		Gehalt an angereichertem Nitrodecan [%]	Gehalt an angereichertem Nitrodecan [%]
1	1-Nitro-n-decan [0.43]	3	3
2	5-Nitro-n-decan [0.71]	29	29

Bei der unter relativ milden Temperaturbedingungen (160°) in der Flüssigphase durchgeführten Nitrierung eines n-Alkans finden also keine erkennbaren selektiven Folgereaktionen der einmal gebildeten Nitroalkane statt. Der gefundene Wert von 1 : 20 für das Reaktivitätsverhältnis der primär und sekundär gebundenen Wasserstoffatome eines n-Alkans gibt also die tatsächlichen Verhältnisse bei der Nitrierung sehr gut wieder.

Dem Landesamt für Forschung beim Ministerpräsidenten des Landes Nordrhein-Westfalen danken wir für die finanzielle Unterstützung bei der Durchführung dieser Untersuchungen.

Beschreibung der Versuche

*1-Nitro-octan*¹⁷⁾: Nach *N. Kornblum* und Mitarbb.¹⁷⁾ wurde *1-Brom-octan* mit NaNO_2 in Dimethylformamid umgesetzt; Ausb. 54%, Sdp.₈ 102.5°, n_D^{20} 1.4321 (Lit.¹⁷⁾: Sdp.₁ 60°, n_D^{20} 1.4324).

Nitrierung des 1-Nitro-octans: 86 g (0.5 Mol) *1-Nitro-octan* wurden mit überhitztem *Salpetersäuredampf* in einer von *Grundmann*⁸⁾ angegebenen Apparatur, die mit Hilfe einer elektrischen Außenheizung auf ca. $195 \pm 5^\circ$ gehalten wurde, nitriert. Um eine Überhitzung zu vermeiden und für eine gute Durchmischung zu sorgen, wurde über das Einleitungsrohr für die Salpetersäure, das in einer G2-Glasfritte endete, ein leichter Stickstoffstrom durch das *1-Nitro-octan* geleitet. Nach Erreichen von 195° wurden 77 g (0.8 Mol) 67-proz. *Salpetersäure* in 2 Stdn. gleichmäßig zugetropft. Aus den Abgasen kondensierten 49 ccm (50.5 g) wäbr. Produkt, das periodisch in dem eingebauten Wasserabscheider gesammelt und abgelassen wurde.

Nach der Nitrierung wurden 89 g Rohnitrierungsprodukt erhalten. Ähnlich wie das *1-Nitro-octan* wurden auch die anderen substituierten Alkane nitriert.

Aufarbeitung des rohen Nitrierungsproduktes

a) *Abtrennung des Neutralöls aus dem rohen Nitrierungsprodukt*: 89 g Rohprodukt wurden in eine Lösung von 95 g (1.7 Mol) *KOH* in 400 ccm *Wasser* und 350 ccm *Methanol* unter Rühren eingetropft und noch 2 Stdn. gerührt, anschließend dreimal mit je 100 ccm *Petroläther* extrahiert. Der Extrakt wurde dreimal mit je 20 ccm *Wasser* gewaschen und das Wasser nach Verdünnen mit 50 ccm *Methanol* zu der wäbr. Phase gegeben. Die petroläther. Extrakte wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel bei 98° und Normaldruck abdestilliert. Es blieben 2 g hellgelbes, klares Öl zurück, das nicht weiter untersucht wurde.

b) *Abtrennung der Nitrofettsäuren aus dem Nitrierungsprodukt*: Die vom Neutralöl freie, alkalische Lösung des Nitrierungsproduktes wurde bei Raumtemperatur mit *Kohlendioxid* ca. 4 Stdn. begast und über Nacht stehengelassen, dann vom auskristallisierten KHCO_3 abgesaugt und dreimal mit je 150 ccm *Benzol* extrahiert, das dann mit je 30 ccm *Wasser* gewaschen wurde (Extrakt I). Das Waschwasser wurde zu der alkalischen Lösung der Nitrofettsäuren gegeben, mit konz. Salzsäure angesäuert und zehnmal mit je 100 ccm *Benzol* extrahiert (Extrakt II). Nach Trocknen über Na_2SO_4 und Abdestillieren des *Benzols* bei $45^\circ/15$ Torr blieben 8 g „Nitrofettsäuren“ als dunkles Öl zurück, die nicht weiter untersucht wurden.

c) *Isolierung des gereinigten Nitrierungsproduktes*: Aus dem benzolischen Extrakt I wurde das *Benzol* bis $80^\circ/13$ Torr restlos abdestilliert. Als Rückstand verblieben 65 g „gereinigtes Nitrierungsprodukt“.

d) *Isolierung des 1.x-Dinitro-octan-Isomerengemisches aus dem gereinigten Nitrierungsprodukt mit Hilfe der Adsorptionschromatographie*^{1,2)}: Auf einer Säule (20 mm × 1 m, mit kugelförmigem Vorratsgefäß) wurden auf ca. 150 g *Kieselgel* — „Kieselgel aktiv, Standard nach Spengler für Wachsanalyse“ (Fa. Merck, Darmstadt) — 65 g „gereinigtes Nitrierungsprodukt“, in 250 ccm *Petroläther* und 25 ccm *Benzol* gelöst, gegeben. Nach Eindringen der Lösung in die *Kieselgelschicht* wurde nacheinander mit den in Tab. 5 aufgeführten Lösungsmittelgemischen eluiert.

Die Zusammensetzung des Eluates wurde über den Brechungsindex verfolgt und bei dessen Konstanz das Lösungsmittel der nächst höheren Polaritätsstufe verwendet. Das Lösungsmittel wurde aus den einzelnen Fraktionen auf dem Wasserbad (Temp. max. 40°) bei 15 Torr abdestilliert.

Tab. 5. Folge der Lösungsmittelgemische und die damit eluierten Anteile bei der Adsorptionschromatographie des gereinigten Nitrierungsproduktes von 1-Nitro-octan an Kieselgel

Lösungsmittel (L. M.)	Menge L. M. [ccm]	Eluierte Menge Nitroverbindung [g] [% d. Einw.]		Zuordnung n_D^{20}
Petroläther (P. Ä.)	750	28.0	43	1.4320 (vgl. 1-Nitro-octan 1.4324 ²⁰⁾)
P. Ä. mit 10 Vol.-% Benzol	1100	3.5	5	1.4330
P. Ä. mit 50 Vol.-% Benzol	1000	18.0	28	1.4570 1.x-Dinitro-octan (a)
Benzol	2200	9.5	15	1.4598 1.x-Dinitro-octan (b)
Benzol mit 5 Vol.-% Methanol	500	8.0	12	1.4781 1-Nitro-octanole-(x)
Methanol	500	—	—	
Summe	5800	67.0	103	

Die Fraktionen (a) und (b) in Tab. 5 wurden gaschromatographisch (Perkin-Elmer 116 E mit Wärmeleitfähigkeitszelle; Säule: Silikonfett auf Celite 60–100 mesh, 20-proz. Belegung, Länge 2 m, Innendurchmesser 4.75 mm; Temp.: 180°; Trägergas: Helium, 45 ccm/Min.; Einspritzmenge: 2 μ l) analysiert. Dabei wurde gefunden, daß die einzelnen 1.x-Dinitro-octan-Isomeren unterschiedlich leicht aus der Säule eluiert werden. Eine nähere Untersuchung zeigte, daß es möglich ist, 1.x-Dinitro-octan-Gemische (das gleiche gilt auch für die x-Chlor- und -Brom-nitrooctane) in zum Teil reine Individuen zu zerlegen. So konnten bei der Adsorptionschromatographie von 10 g 1.x-Dinitro-octan-Gemisch an 570 g Kieselgel (grade 923 (100–200 mesh) pH 4.5 \pm 0.5, Herkunft: Fa. Davison, Baltimore 3, Maryland, USA) 1.4- und 1.5-Dinitro-octan isomerenfrei und 1.6- und 1.7-Dinitro-octan in zu 85 Gew.-% angereicherten Fraktionen erhalten werden. Eluiert wurde mit ca. 100 l Benzol/Petroläther (40–70°) (1:1).

Bromierung der Acisalze des 1.x-Dinitro-octan-Isomeregemisches: 2.04 g (10 mMol) 1.x-Dinitro-octan-Gemisch wurden in das Acisalz übergeführt (6 g KOH, 60 ccm H₂O). Bei Raumtemperatur wurden 6.4 g (40 mMol) Brom unter intensivem Rühren in ca. 3 Min. zugegeben. Nach 20 Min. Rühren wurden die Phasen getrennt und die wäßr. Phase mit viermal je 50 ccm Äther extrahiert. Nach Trocknen über Na₂SO₄ wurde der Äther i. Vak. abdestilliert. Es blieb als Rückstand ein hellgelbes, zu Tränen reizendes Öl, 3.95 g (90%, bez. auf 1.1.x-Tribrom-1.x-dinitro-octan).



Das molare Verhältnis von Brom und Stickstoff beträgt:

$$\frac{47.3 \cdot 14 \cdot 2}{5.4 \cdot 80} = 3.04 \text{ g-Atom Brom/Mol 1.x-Dinitro-octan.}$$

Abbau des 1.x-Dinitro-octan-Isomeregemisches durch Oxydation der Acisalze mit Ozon: Zu 0.93 g (40 mg-Atom) Natrium in 40 ccm Methanol wurden bei Raumtemperatur 4.08 g (20 mMol) 1.x-Dinitro-octan-Gemisch in 20 ccm Methanol gegeben. Dabei ändert die Natrium-methylatlösung die Farbe von Zitronengelb nach intensiv Orange. Nach 24stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur und Abdestillieren des Methanols bei 50 Torr wurden zu dem trockenen, gelben Acisalz 4.24 g (40 mMol) wasserfreies, fein pulverisiertes Na₂CO₃ und 150 ccm Chloroform gegeben. In die durch intensives Rühren erzeugte Suspension wurde bei –3 bis –5° 1 Stde. ozonhaltiger Sauerstoff (ca. 5% Ozon, etwa 0.1 Mol Ozon/Stde.) geleitet. Danach wurden 12.6 g (100 mMol) wasserfreies Natriumsulfat in 50 ccm Wasser zugegeben und 2.5 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt.

²⁰⁾ J. v. Braun und J. Pohl, Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 482 (1924).

Die Chloroformphase wurde abgetrennt und nach zweimaligem Waschen mit je 25 ccm Wasser verworfen. Die wäßr. Extrakte wurden mit konz. Salzsäure angesäuert, mit NaCl gesättigt und fünfmal mit je 30 ccm Petroläther extrahiert. Die wäßr. Phase enthielt noch Keto- und Dicarbonsäuren und wurde später aufgearbeitet (siehe unten).

Die Petrolätherextrakte wurden bei 110 Torr eingedampft, der Rückstand (2.3 g) in 15 g $\text{BF}_3/\text{Methanol}$ -Lösung (250 g BF_3/l Methanol) und 15 ccm Methanol aufgelöst und 2.5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 200 ccm Wasser verdünnt und mit Petroläther 24 Stdn. perforiert. Nach Abdestillieren des Petroläthers bei Normaldruck hinterblieb ein Rückstand (I) aus α -Oxo-caprylsäureestern sowie einer geringen Menge an niedermolekularen Monocarbonsäureestern, die infolge Überoxydation durch das Ozon entstanden waren. Die wäßr. Phase, noch Keto- und Dicarbonsäuren enthaltend, wurde neutralisiert und eingeeengt, der Rückstand mit 10-proz. Salzsäure angesäuert und i. Vak. zur Trockne eingedampft, fein pulverisiert und mit 100 ccm Methanol 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, erneut eingeeengt und von den anorg. Salzen abfiltriert. Der Kolbeninhalt wurde mit 50 ccm $\text{BF}_3/\text{Methanol}$ -Lösung versetzt und 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt, mit 230 ccm Wasser verdünnt und 60 Stdn. mit Petroläther perforiert. Nach Abdestillieren des Petroläthers bei Normaldruck hinterblieb ein Rückstand (II) aus *Oxocaprylsäureestern* und *Dicarbonsäureestern*, der mit dem Rückstand I vereinigt und mit Hilfe der Kapillargaschromatographie (Perkin-Elmer 116 E mit Flammenionisationsdetektor; Säule: Golaysäule "R" von Perkin-Elmer, mit Polypropylenglykol belegt, Länge 50 m; Temp.: 160°; Trägergas Helium; Einspritzmenge 2 μl , Strömungsteilung durch 1-m-Säule, lichte Weite 4 mm, gefüllt mit Chromosorb 0.2–0.3 mm) untersucht wurde. Aus den Konzentrationen der Oxydationsprodukte der 1.x-Dinitro-octane wurden die Gehalte an den einzelnen Isomeren bestimmt.

x-Oxo-caprylsäure-methylester ($x = 2-7$)¹⁾: Für die gaschromatographische Identifizierung wurden die x -Oxo-caprylsäure-methylester ($x = 2-7$) analog den in der Literatur beschriebenen Verfahren hergestellt.

Darstellung der 1.x-Dinitro-octane ($x = 4-8$): Die 1.x-Dinitro-octane ($x = 4-8$) wurden nach Kornblum und Mitarbb.¹⁷⁾ aus den 1.x-Dibrom-octanen ($x = 4$ ²¹⁾, 5²²⁾, 6²⁰⁾, 7²³⁾, 8²⁴⁾) mit NaNO_2 in DMF in geringer Ausb. praktisch isomerenfrei hergestellt.

Zu ca. 500 ccm DMF werden bei Raumtemperatur 21 g (300 mMol) *Natriumnitrit*, 18 g (300 mMol) Harnstoff und 33 g (300 mMol) Resorcin gegeben und 31 g (110 mMol) 1.x-Dibrom-octan langsam zugetropft. Man läßt ca. 24 Stdn. bei Raumtemperatur rühren, gießt dann auf ca. 500 g Eis/Wasser und extrahiert fünfmal mit je 100 ccm Benzol. Die Extrakte werden mit Wasser gewaschen, und anschließend wird nach Trocknen über Na_2SO_4 das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wird in methanolisch-wäßriger KOH in das Acisalz übergeführt und dreimal mit je 100 ccm Petroläther/Benzol (1:1) von nicht umgesetzten und neutralen Bestandteilen befreit. Anschließend leitet man durch die wäßr. Phase solange CO_2 -Gas, bis sich kein Nitroprodukt mehr als Öl abscheidet. Durch fünfmalige Extraktion der wäßr. Lösung mit je 100 ccm Benzol, Waschen des Extrakts mit Wasser, Trocknen über Na_2SO_4 und Abdestillieren des Lösungsmittels wird das Nitroprodukt erhalten.

21) R. Paul, Bull. Soc. chim. France (5) 5, 1053 (1938), C. 1938, II, 2743.

22) J. v. Braun und E. Schmitz, Ber. dtsh. chem. Ges. 39, 4365 (1906) und R. Paul, C. R. hebd. Seances Acad. Sci. 198, 1246 (1934), C. 1934, I, 3748.

23) P. Chuit, F. Boeling, J. Hausser und G. Malet, Helv. chim. Acta 10, 186 (1927).

24) J. N. Ashley, R. F. Collins, M. Davies, N. E. Sirett und S. S. Ber, J. chem. Soc. [London] 1958, 3298, und W. Solonina, J. russ. phys. chem. Ges. 30, 606 (1898), C. 1899, I, 26.

Der Rückstand wird an Kieselgel gereinigt, das 1.x-Dinitro-octan mit Benzol/Petroläther (1:1) eluiert. So konnten die 1.x-Dinitro-octane isomerenfrei in ca. 1–2 g Ausb. erhalten werden. Weitere Angaben bezüglich Reinheit, Ausb. und physikalische Daten vgl. l. c.²⁾.

Nitrierung von n-Decan: Nitrierung und Aufarbeitung der Mononitrierungsprodukte geschahen in der gleichen Weise, wie früher für n-Dodecan beschrieben³⁾.

Bei der adsorptionschromatographischen Reinigung der Isomerenmische konnte eine deutliche Auftrennung in an einem Isomeren angereicherte Fraktionen beobachtet werden²⁾.

Die x-Mononitro-decane ($x = 1-5$) wurden nach Kornblum¹⁷⁾ aus den x-Brom-decanen ($x = 1-5$) ($x = 1^{25)$, 2²⁶⁾, 3²⁾, 4²⁷⁾, 5²⁾) mit NaNO_2 in DMF unter Zusatz von Harnstoff und Resorcin erhalten und wie bei den 1.x-Dinitro-octanen aufgearbeitet und gereinigt. Ausb. ca. 30%, bez. auf Monobromdecan (bezügl. weiterer Angaben vgl. l. c.²⁾).

²⁵⁾ M. Tuot, Bull. Soc. chim. France **1946**, 363, C. A. **41**, 5850 (1947).

²⁶⁾ F. S. Prout, J. Cason und A. W. Ingersoll, J. Amer. chem. Soc. **70**, 298 (1948).

²⁷⁾ A. D. Petrov, O. M. Netedov und F. J. Grigorjev, J. allg. Chem. (russ.) **27**, 1876 (1957), C. A. **52**, 446 (1958).