

sind, während die Nitro-Gruppe zu den sog. Substituenten 2. Ordnung zählt, liegt auf der Hand.

Betrachtet man die Literatur über die Nitrierung von niedermolekularen Paraffin-Kohlenwasserstoffen in bezug auf die vorhandenen Angaben über die Konstitution der erhaltenen Nitro-Körper, so muß man zunächst die Angaben von *Worstell*, die nicht bestätigt werden konnten, ausschalten. Auch die Ergebnisse, die *Haß* nach seinem Verfahren erhalten hat, sind nicht mit den unseren vergleichbar, da offenbar bei diesem Verfahren atomare Substitution eintritt, der Reaktionsmechanismus läuft über freie Alkyl-Radikale<sup>9)</sup>. Es bleibt das *Konowalowsche* Verfahren, das vergleichsweise unserer Methode ziemlich nahe steht. Hierbei sind bei der Nitrierung von geradkettigen Alkanen stets anscheinend einheitliche 2-Nitro-alkane erhalten worden, so aus n-Hexan 2-Nitrohexan<sup>10)</sup> in 61%iger Ausbeute bei einer Gesamtausbeute von 63% Nitro-Verbindungen, ebenso aus n-Heptan 2-Nitroheptan und aus n-Oktan 2-Nitrooktan. Der Konstitutionsbeweis für diese Verbindungen wurde durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig erbracht, wobei neben den entsprechenden primären Aminen durch Hydrolyse der intermediär entstehenden Oxime die entsprechenden Ketone erhalten wurden, also aus 2-Nitrohexan Methylbutylketon, aus 2-Nitroheptan Methylamylketon usw. Das aus dem Nitrohexan erhaltene Hexylamin erwies sich als identisch mit einem auf anderem Wege synthetisierten 2-Amino-hexan<sup>11)</sup>.

Es erscheint sehr auffällig, daß diese Andeutungen bisher so wenig Beachtung gefunden haben, wenn man berücksichtigt, daß seit langem bekannt ist, daß die Halogenierung von z. B. Hexan ein Gemisch sämtlicher möglichen Isomeren liefert<sup>12)</sup>.

Die praktische Bedeutung des neuen Verfahrens liegt darin, daß es nunmehr gelingt, aus Paraffin-Kohlenwasserstoffen vorwiegend nahezu endständig substituierte Derivate zu erhalten. Gerade für die Synthese capillaraktiver Verbindungen hat es besonderes Interesse, Substanzen zu erhalten, die eine möglichst lange unverzweigte, aliphatische Kette in Verbindung mit einer polaren Gruppe enthalten. In dieser Hinsicht ähneln die Nitroparaffine den natürlichen Ausgangsstoffen für die Synthese capillaraktiver Stoffe, den Fettsäuren, weit mehr als z. B. die Produkte der Halogenierung oder Sulfochlorierung. Infolge ihrer mannigfachen Reaktionsmöglichkeiten sind die Nitroparaffine für synthetische Zwecke ein bedeutsames Ausgangsmaterial.

In ihren physikalischen Eigenschaften bieten die Nitroparaffine nichts Auffälliges. Es sind in reinstem Zustand farblose, für gewöhnlich schwach gelbe, ölige Flüssigkeiten von charakteristischem, zugleich blumigem und fettartigem Geruch, mischbar mit den gebräuchlichen Fettlösungsmitteln. Die Siedepunkte der rein dargestellten Verbindungen sind in Tab. 1 zusammengestellt. Bis C<sub>18</sub> sind die Nitroparaffine bei Raumtemperatur noch flüssig. In verd. wäßrigem Alkali lösen sie sich schlecht infolge mangelnder Benetzung, besser in konz. Laugen, sofort in methanolischer oder äthylalkoholischer Lauge. Die wäßrigen Lösungen schäumen stark und zeigen auch sonst alle Eigenschaften capillaraktiver Stoffe; zu einer praktischen Verwendung eignen sich diese Lösungen jedoch nicht, da sie bereits durch die Kohlensäure der Luft unter Ausscheidung von Nitroparaffin zersetzt werden. Sie sind infolgedessen an der Luft nur bei Anwesenheit eines gewissen Überschusses an freiem Alkali beständig.

Bei der Betrachtung der chemischen Reaktionsmöglichkeiten der Nitroparaffine ist zu berücksichtigen, daß zwei aktive Zentren am Molekül  $R-CH-NO_2$  vor-

handen sind, nämlich neben der Nitro-Gruppe noch das  $\alpha$ -ständige Wasserstoff-Atom, das ja auch Ursache der Alkali-Löslichkeit der sekundären (und primären) Nitroparaffine ist. Wir müssen daher unterscheiden 1. Reaktionen, die auf Veränderung der Nitro-Gruppe (Reduktion) beruhen, 2. Reaktionen, die an dem  $\alpha$ -ständigen Wasserstoff-Atom angreifen.

Zur ersten Gruppe gehört

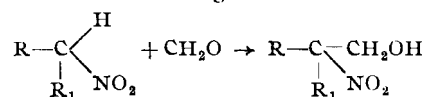
- die Reduktion der Nitro-Gruppe zur Amino-Gruppe. Diese Reduktion läßt sich sowohl mit Natrium und Alkohol als auch mit Zink und Eisessig durchführen. Auf beiden Wegen erhält man jedoch die primären Amine nicht als einziges Reaktionsprodukt, während die katalytische Reduktion mit

Nickel-Katalysatoren unter erhöhtem Druck in geeigneter Weise durchgeführt glatt die Amine liefert<sup>13)</sup>. Die Amine sind ihrerseits ein wertvolles Material für die Synthese verschiedenartigster Stoffe, für die bisher als Ausgangsmaterial nur die aus Fettsäuren zu gewinnenden primären geradkettigen Fettamine in Frage kamen.

- Die Reduktion der Nitro-Gruppe zur Oximino-Gruppe findet neben der Bildung von Amin in gewissem Umfange statt, wenn man in saurer Lösung mit naszierendem Wasserstoff reduziert. Das entstehende Oxim wird hierbei alsbald hydrolytisch gespalten, wobei neben Hydroxylamin die entsprechenden Ketone entstehen. Reduziert man in alkalischen Medium, z. B. mit Natrium in Alkohol, so kann man auch leicht die Oxime selbst fassen. Durch *Beckmannsche* Umlagerung können aus den Oximen die Säureamide dargestellt werden.
- Die oxydative Entfernung der Nitro-Gruppe, eine Reaktion, die schon weiter oben bei der Konstitutionsermittlung besprochen wurde, liefert mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in alkalischer Lösung glatt die Ketone. Ebenfalls durch Oxydation mit salpetriger Säure erhält man, wie schon ausgeführt, über die Pseudonitrole die entsprechenden Ketone bei der Spaltung der Zwischenprodukte mit konz. Schwefelsäure. Die nach einer der erwähnten Methoden gewonnenen Ketone können nun ihrerseits wieder in üblicher Weise zu den entsprechenden sekundären Alkoholen reduziert werden.

Zur zweiten Gruppe gehört

- die Chlorierung der Nitroparaffine, die sich leicht so führen läßt, daß ausschließlich gem. 2-Nitro-2-chlorparaffine erhalten werden, ohne daß eine weitergehende Chlorierung in der Seitenkette eintritt. Vorteilhaft arbeitet man hierbei in alkalischer Lösung mit Alkalihypohalogenit. Ebenso wie die niedrigeren bekannten Homologen haben auch diese höhermolekularen gem.-Chlor-nitro-paraffine merkwürdigerweise keinen höheren Siedepunkt als die entsprechenden Nitroparaffine selbst, während sonst stets der Ersatz von Wasserstoff durch Chlor von einer Erhöhung des Siedepunkts begleitet ist. Das Halogen in ihnen ist leicht beweglich, sie bieten daher als Zwischenprodukte unabsehbare Möglichkeiten für weitere Synthesen.
- die Kondensation der Nitroparaffine mit Aldehyden, die zu Nitroalkoholen führt. Nach *Henry* kondensiert ein Nitroparaffin bekanntlich mit so vielen Mol Aldehyd, wie freie Wasserstoff-Atome vorhanden sind. Während man aus Nitromethan Triole erhält, liefern primäre Nitroparaffine Diole und sekundäre Nitroparaffine einwertige Nitroalkohole, im einfachsten und wichtigsten Fall, der Kondensation mit Formaldehyd, entstehen nach der Gleichung



primäre  $\alpha$ -Nitro-alkohole.

Diese Verbindungen, die sich durch Destillation reinigen lassen, sind fast geruchlose, farblose beständige Flüssigkeiten, die ein erhebliches technisches Interesse besitzen. Sie lassen sich ebenso glatt wie natürliche Fettalkohole mit den üblichen Mitteln sulfonieren. Ihre sauren Schwefelsäure-ester sind in Form ihrer Alkali-Salze wertvolle capillaraktive Verbindungen.

Am Beispiel der Nitroparaffinalkohole wurde hier nur eine der praktischen Verwendungsmöglichkeiten für diese Körperklasse angedeutet. Durch das beschriebene Nitrierungsverfahren ist aber darüber hinaus ein Ausgangsmaterial erschlossen, das auch in großem Maßstabe leicht zugänglich und noch vielseitiger und interessanter Anwendungen fähig ist.

*Eingeg. 12. Februar 1943. [A. 7.]*

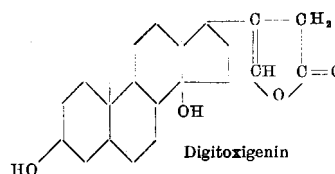
<sup>13)</sup> Vgl. a. K. Johnson u. E. Degering, J. Amer. chem. Soc. **62**, 3194 [1939].

## Berichtigung.

### Die Krötengifte

Von Dr. rer. nat. Hans Behringer.

S. 87, 1. Sp., die Formel für Digitoxigenin muß heißen:



S. 88, 1. Sp., Z. 34 v. u. muß stehen Trioxybufotalan statt Trioxybufotalin.

<sup>9)</sup> R. McCleary u. E. Degering, Ind. Engng. Chem., ind. Edit. **30**, 64 [1938].

<sup>10)</sup> M. Konowalov, J. russ. physik.-chem. Ges. **25**, 472 [1893]; Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 878 [1893].

<sup>11)</sup> M. Konowalov, O. R. heb. Séances Acad. Sci. **114**, 26 [1892].

<sup>12)</sup> A. Michael u. H. Turner, Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 2153 [1906].