

Über die Zusammensetzung der Nitrierungsprodukte der höhermolekularen geradkettigen aliphatischen Kohlenwasserstoffe

Von

Dr. phil. habil. Ch. Grundmann u. Dr.-Ing. Dr. habil. F. Asinger,
Forschungslabor. der Henkel-Gruppe, Rodleben, und Hauptlabor.
der Ammoniakwerke Merseburg GmbH., Leuna-Werke.

Vor kurzer Zeit hat der eine von uns über ein Verfahren zur Nitrierung höhermolekularer Paraffinkohlenwasserstoffe berichtet¹⁾, welches darauf beruht, daß man in flüssige Kohlenwasserstoffe bei Temperaturen von etwa 160—200° überhitzen Salpetersäuredampf in möglichst feiner Verteilung einleitet.

Es werden dabei in sehr glatter Weise, bei nur geringem Abbau des Kohlenwasserstoff-Molekels zu Fettsäuren, die entsprechenden Nitro-Verbindungen gebildet, die, falls man sich bei der Reaktion mit einem Teilumsatz begnügt, in überwiegender Menge aus Mono-Nitro-Verbindungen bestehen.

Die Zusammensetzung dieser Mono-Nitro-Paraffine wurde von *Grundmann* am Beispiel des Nitro-n-dodekans studiert.

Durch oxydative Abbau mit Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung kann man das Produkt in ein Keton verwandeln, welches die Keto-Gruppe am gleichen C-Atom trägt, an dem vorher die Nitro-Gruppe stand. Aus den so gewonnenen Ketonen wurde mit Semicarbazid ein kristallisiertes Semicarbazid gewonnen, das sich als identisch mit Dodekanon-2-semicarbazid erwies. Auf Grund der erhaltenen Ausbeuten wurde angenommen, daß das untersuchte Nitrododekan zu mindestens 65% aus 2-Nitrododekan bestand; darüber hinaus wurde der Schluß gezogen, daß die Nitrierung höhermolekularer geradkettiger Paraffinkohlenwasserstoffe überwiegend in 2-Stellung erfolgt.

Die unten wiedergegebenen andersartigen Befunde von *Asinger* veranlaßten eine gemeinsame Nachprüfung dieser Ergebnisse.

¹⁾ Ch. *Grundmann*, diese Ztschr. **56**, 159 [1943].

nisse, wobei die früheren Angaben über die Ausbeuten an Dodekanon-2-semicarbazid nicht aufrechterhalten werden konnten.

Der G und für die damals gefundenen hohen Ausbeuten wurde jetzt bei näherem Studium in dem unerwarteten Ablauf der H₂O₂-Oxydation des Nitrododekans gefunden²⁾. Überraschenderweise verläuft die Oxydation selektiv, derart, daß man an Dodekanon-2 besonders reiche Gemische erhält, wenn man nicht völlig durchoxydiert. Seinerzeit war nur die 1. Fraktion des so erhaltenen Rohketons zur quantitativen Bestimmung der Semicarbazid-Ausbeute herangezogen worden. Das unangegängige Nitroparaffin wurde weiter oxydiert und auch hier in guter Ausbeute (CO-Z., Kp, Analyse) Dodekanon erhalten, das ebenfalls, wie qualitativ festgestellt wurde, als einziges isolierbares Produkt Dodekanon-2-semicarbazid lieferte. Unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse beträgt der Anteil des 2-Nitrododekans im Gemisch nur etwa 20%. Die Frage nach der Konstitution der höhermolekularen Nitroparaffine wird durch eine unabhängig hiervon begonnene und durchgeführte Untersuchung *Asingers* geklärt. *Asinger* konnte durch Ozonisierung der Alkalikalide der Nitrododekane die entsprechenden Ketone praktisch quantitativ gewinnen. Durch Reduktion des Ketongemisches zum Gemisch der sekundären Alkohole und Dehydratisierung derselben zu Olefine mit Hilfe von Stearinäure³⁾ konnte die Zusammensetzung der Mono-Nitro-dodekane aufgeklärt werden. Die oxidative Ozonolyse⁴⁾ der Olefine ergab nämlich ein etwa äquimolekulares Gemisch der zu erwartenden Fettsäuren mit 6—10 C-Atomen, woraus hervorgeht, daß auch die Olefine, Alkohole, Ketone und Nitro-Verbindungen ein solches Gemisch darstellen²⁾.

Dieses Ergebnis zeigt, daß auch bei der Nitrierung nach *Grundmann* die gleichen Regelmäßigkeiten beobachtet werden können wie bei der Chlorierung, d. h. alle theoretisch möglichen sekundären Monosubstitutionsprodukte entstehen in etwa äquimolaren Verhältnissen. Eine bevorzugte oder gar ausschließliche Substitution am C-Atom 2 findet nicht statt.

²⁾ Darüber wird demnächst ausführlich in den Ber. Dtsch. Chem. Ges. berichtet werden.

³⁾ F. *Asinger*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **75**, 668 [1942].

⁴⁾ F. *Asinger*, ebenda **75**, 656 [1942].

RUNDSCHEID

Jubiläum der Kosmos-Bändchen. Die vor 50 Jahren von den schwäbischen Verlegern Hofrat *Walther Keller* und Konsul *Euchar Nehmann* übernommene Franck'sche Verlagsbuchhandlung in Stuttgart verdankt ihren Ruf vor allem der Gründung der gemeinständlichen naturwissenschaftlichen Zeitschrift „Kosmos“. Seit dem Gründungsjahr 1904 sind als Buchbeilagen die bekannten Kosmos-Bändchen erschienen, und zwar bis heute 167 Bändchen in über 20 Millionen Exemplaren. Die Wirkung des Kosmos vor allem auch auf die heranwachsende Jugend, ist nicht zu unterschätzen, weshalb eine Wirkung unserer namhaften Fachgenossen an der Zeitschrift und den Kosmos-Bändchen erwünscht wäre. (138)

Eine eindimensionale Fourier-Synthese des Gitters von Pferde-Methämoglobin-Kristallen auf die c-Achse teilen *Boyes*, *Watson* u. *Perez* mit. Die Vorzeichen der Fourier-Koeffizienten werden nach einem sehr geistreichen Verfahren ermittelt. Die Synthese ergibt eine Projektion der schachtförmigen, nach früheren Untersuchungen etwa 36 Å dicken, parallel zur Basis orientierten Molekeln auf die c-Achse. Die Dicke der Molekeln ist verhältnismäßig gut erkennbar. Die Kurve der Elektronendichte zeigt innerhalb der Molekeln Maxima und Minima, die fast 9 Å voneinander entfernt sind. Die Vff. ziehen daraus den Schluß, daß die schachtförmige Molekel aus einzelnen Schichten besteht, die etwa 9 Å voneinander entfernt sind, und identifizieren diese Schichten mit den von *Astbury* bei Eiweißkörpern angenommenen Ebenen, in denen die Molekeln gefaltet sind. Senkrecht zu diesen Ebenen sind Seitenketten vorhanden. Wasser befindet sich nicht innerhalb der Molekeln zwischen den Schichten, sondern nur außerhalb. Demnach dürften die hydrophoben Seitenketten gegen die inneren Schichten, die hydrophilien nach außen gerichtet sein. Außerdem führen die Vff. noch eine zweidimensionale Projektion der Elektronendichte auf die c-Ebene des Gitters aus, die Molekeln von hantelförmiger Gestalt erkennen läßt. Angesichts der Tatsache, daß diese Projektion nur mit 4 Interferenzen vorgenommen wurde, darf sie zunächst nur mit allergrößtem Vorbehalt betrachtet werden. Auch der wesentliche Befund der genaueren eindimensionalen Projektion, der zu den vorstehenden Schlüssen geführt hat, kann allein durch sog. Abbrucheffekte vorgetäuscht sein, so daß über die Bündigkeit der Schlußweise der Vff. erst Aussagen gemacht werden können, wenn das ganze experimentelle Material veröffentlicht ist. — (Nature [London] **151**, 714 [1943]). (140)

Die Herstellungsmöglichkeiten monodisperser Stoffe im Korngrößenbereich von 3—0,3 Mikron (Gebiet maximaler Extinktion und Keilektion) untersucht *A. H. M. Andreasen*. Es gelingt, durch Zusammengießen von sauren Sulfat- und Ba-Salz-

lösungen fast monodisperse Sphärokristalle zu erhalten, Größe 4—1,5 μ, wobei durch Zusatz von löslichkeitshemmendem (-verminderndem) Säure (Alkohol) die Fällung größer (feiner) wird. Für weitere Versuche wurden langsam verlaufende Reaktionen gewählt, die erst einsetzen, wenn die Lösungen der Komponenten homogen gemischt sind. So wurden monodisperse Kristalle erhalten von Cu₂O (~ 2 μ; aus Fehlingscher Lösung + Lösung eines Zuckers), von rotem HgJ₃ (~ 10 μ; HgJO₃ + Na₂SO₄; pH ~ 6,4), TiJ₂ (entsprechend), weiter BaSO₄ (aus Ba-Salzen + Na₂S₂O₃ + H₂O₂) in langlebigen Sphärolithen sehr einheitlicher Korngröße, die aber bei den verschiedenen Versuchen zwischen 4,2 und 2,8 μ schwankte; das BaSO₄-Korn wird noch kleiner (bis zu 0,14 μ) bei Zusatz von Citraten zum Reaktionsgemisch. — (Kolloid-Z. **104**, 181 [1943]). (131)

Zur calorimetrischen Standardisierung von Aluminiumoxyd für die chromatographische Analyse bestimmt *P. B. Müller* die Wärmetönung, die Al₂O₃-Präparate verschiedener Aktivität (versch. H₂O-Gehalt) mit einem bestimmten Lösungsmittel entwickeln. Sie ändert sich z. B. in dem System Petroläther/Aluminiumoxyd, in dem Petroläther verschiedene Reinheit verwendet werden, proportional der Wärmetönung, die die betr. Petroläther mit maximaler Aktivität Aluminiumpoxyd ergeben, so daß man aus den Wärmetönungen der Lösungsmittel die für eine bestimmte chromatographische Trennung benötigte Aktivität berechnen kann, wenn diese für eines dieser Systeme festgelegt ist. Indem so die Adsorptionsverhältnisse zahlenmäßig erfaßt werden können, ist das neue Verfahren dem *Brockmannschen* (stufenweise Desaktivierung und Festlegung durch best. Farbstoffe) überlegen. Ob sich diese Beziehungen auch auf andere Adsorptions- und Lösungsmittel übertragen lassen, steht noch nicht fest. — (Helv. chim. Acta **26**, 1945 [1943]). (143)

Über die Wirkung von Röntgen- und Radiumstrahlen und von Mitosegiften auf die Krebszelle beschreibt *H. Brodersen*. Im Gegensatz zu einigen Angaben in der Literatur wird gefunden, daß beide Faktoren sich in ihrer Wirkung nicht potenzieren, sondern nur addieren, so daß keine Steigerung der Strahlenempfindlichkeit der Tumoren eintritt. Auch bei der Behandlung menschlicher Tumoren war ein solcher Effekt nicht festzustellen. Hingegen ließ sich durch Einwirkung der Mitosegifte allein (Colchicin und von *Letté* dargestellte Colchicin-Derivate) schon eine Beeinflussung des Tumorgewachstums nachweisen. Untersucht wurde die Wirkung auf menschliche Papillome, Hautcarcinome und Mammapcarcinome. — (Strahlentherap. **73**, 196 [1943]). (141)

Versuche Über die Lenkung des Bienenfluges durch Duftstoffe führt K. v. Frisch aus. Die Bienen wurden durch Fütterung im Stock mit Zuckerlösung, die Blütenextrakt enthielt oder mit duftenden Blüten umkränzt war, auf einen bestimmten Duft dressiert, mit dem Erfolg, daß der Beflug der Bienen bei Rotklee bis auf das 22fache, bei Kohldisteln auf über das 12fache stieg, und daß zugleich die Arbeitsintensität und die Arbeitszeit zunahmen. Bei schwach oder gar nicht duftenden Blüten kann man dadurch einen Beflug erzielen, daß man mit einer Duftlösung füttert und die Blüten mit dem gleichen Riechstoff bestäubt. Eine Duftlenkung ist zwecklos, wenn keine Tracht besteht, und sehr erschwert, wenn andere reiche Nektarquellen zugegen sind. Vorversuche in verschiedenen Teilen des Reiches, veranlaßt von der Reichsfachgruppe Imker, ergaben, daß durch Duftlenkung bei verschiedenen Kultur- und Wildpflanzen der Honigertrag z. T. erheblich stieg und daß man auch höheren Samenertrag erwarten darf. — (Naturwiss. 31, 445 [1943].) (147)

NEUE BUCHER

Allgemeine und anorganische Chemie. Ein einfaches Lehrbuch auf neuzeitlicher Grundlage. Von G. Schwarzenbach. 2. verm. u. verb. Aufl., 318 S., 39 Abb. G. Thieme, Leipzig 1943. Pr. geh. RM. 7,20, geb. RM. 8,40.

Die zweite Auflage dieses originellen Buches enthält, abgesehen von Verbesserungen von Fehlern und einigen Erweiterungen, keine Änderungen, die den Charakter des Buches wesentlich ändern, so daß auf die Besprechung der 1. Auflage¹⁾ verwiesen werden kann. — Klemm. [BB. 88.]

Theoretische Chemie. Eine Einführung vom Standpunkt einer gestalthaften Atomlehre. Teil 3: Das gebundene Molekül. Von L. Wolf. 243 S., 75 Abb. J. A. Barth, Leipzig 1943. Pr. geh. RM. 12,—.

Der dritte Teil des vorliegenden Werkes behandelt die gebundene Molekkel und gibt eine Einführung in das für den Chemiker wichtigste Gebiet der theoretischen Chemie; tritt doch dem Chemiker die Materie nur äußerst selten in Form frei beweglicher, voneinander unabhängiger Atome oder Molekülen, sondern fast stets in mehr oder weniger verdichtetem Zustand entgegen, in welchem die gegenseitige Wechselwirkung für die Erscheinungsform sowohl als auch für die Eigenschaften und schließlich die Reaktionsfähigkeit der Stoffe eine ausschlaggebende Bedeutung besitzt. Die Darstellung geht deshalb folgerichtig von einer Klassifizierung der zwischenmolekularen Kräfte und der durch sie hervorgerufenen potentiellen Energien aus und behandelt anschließend die Wirksamkeit dieser von Konstitution und Ladungsverteilung der einzelnen Molekkel abhängigen Kräfte, die schon rein äußerlich im Auftreten verschiedener Aggregatzustände und ihrer temperaturabhängig Übergänge ineinander zum Ausdruck kommt.

Bei Gasen läßt sich die zwischenmolekulare Wechselwirkung summarisch durch zahlreiche Methoden messend verfolgen, sie kommt z. B. in den Konstanten der Zustandsgleichungen, den Viskalkoeffizienten, im Joule-Thomson-Effekt, in der Druckabhängigkeit der Molwärmen, in der Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung bzw. der freien Weglänge zum Ausdruck, wobei es auch zum Teil gelingt, die beobachteten Effekte quantitativ auf die zwischen bestimmten Molekülen wirkenden spezifischen Kräfte zurückzuführen. Bei kleinen Molekülen mit großem Dipolmoment und bei niedrigen Temperaturen läßt sich auch in Gasen die einsetzende Übermolekkelbildung verfolgen (Beispiel HF). Kenntnisse über den bereits wesentlich ausgeprägteren Ordnungszustand in einheitlichen Flüssigkeiten erhält man u. a. aus dem Verhältnis der molaren inneren Verdampfungswärme und der molaren Oberflächenenergie, aus Ultrarotmessungen und Röntgenstrahlstreuungen, wenn auch trotz der zahlreichen Einzelkenntnisse über die Eigenschaften von Flüssigkeiten noch verhältnismäßig wenig über ihre Morphologie bekannt ist. Bei Flüssigkeitsgemischen gibt die Mischbarkeit und ihre Temperaturabhängigkeit ein summarisches Bild der zwischenmolekularen Wechselwirkung. Die Stärke dieser Wechselwirkung läßt sich aus der Solvationsenergie entnehmen, ihre Zurückführung auf spezifische Kräfte gelingt qualitativ z. B. durch Untersuchung von Oberflächenaktivität, molarer Mischungswärme, mittlerem Molgewicht, Raumbedarf, Orientierungspolarisation, innerer Reibung, Dampfdruck oder Absorptionsspektrum in Abhängigkeit vom Molenbruch der Mischung. Für die Chemie der Festkörper ist vor allem der Zusammenhang zwischen Molekellbau und Kristallstruktur wichtig. Es zeigt sich, daß die Symmetrie der Kristalle um so größer ist, je einfacher die Bausteine sind, daß also z. B. elementare Stoffe gewöhnlich in den höchstsymmetrischen Kristallsystemen auftreten. Auch die Zahl der polymorphen Modifikationen steht damit in Zusammenhang. Für die Morphologie der Festkörper ist die Mischbarkeit im kristallinen Zustand und die Impfwirkung, d.h. die Fähigkeit, die Unterkühlung anderer Stoffe aufzuheben, von besonderer Bedeutung. Größe und Gestalt der Bausteine spielen hier die ausschlaggebende Rolle, während Wertigkeit, Elektronenstruktur usw. ganz zurücktreten.

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 55, 66 [1942].

Nach Untersuchungen über Stalldünger von L. Gisiger gingen in die Exkremente von Kühen von dem aufgenommenen Futter 33% der organischen Substanz mit 40% des Kohlenstoffs, 95% der Asche, je rd. 80% des Stickstoffs und der Phosphorsäure und über 95% des Kalis. Die Nährstoffe der Exkremente verteilten sich auf Kot und Harn bei der Phosphorsäure im Verhältnis 99:1, beim Kali 17:83 (der Anteil im Kot erscheint hier niedrig); beim Stickstoff war es 53:47, doch schwankt das Verhältnis, denn je leichter verdaulich das Futter-Eiweiß ist, um so mehr N gelangt in den Harn, je schwerer verdaulich es ist, um so mehr N gelangt in den Kot. — (Ber. Schweiz. botan. Ges. 53 A, 192 [1943].) (137)

Berichtigung.

200 Jahre Chemie an der Universität Erlangen. In dieser Notiz auf S. 303, Heft 43/44 vom 30. Oktober muß es in der 1. Zeile des letzten Abschnitts nicht „deutsche“ Fakultät, sondern naturwissenschaftliche Fakultät heißen.

Im zweiten Abschnitt werden die gewonnenen Erkenntnisse wohlweise einerseits auf die Struktur elektrolytischer Lösungen, andererseits auf Grenzflächenerscheinungen angewendet. Nach einleitenden Kapiteln über die Stromleitung und die elektrochemischen Grundgesetze werden insbesondere die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen in wässrigen und nichtwässrigen Lösungen und die Ionensolvatation besprochen, während die interionische Wechselwirkung nur eine summarische Behandlung erfährt. In den Grenzflächenerscheinungen werden die nach außen wirkenden Restvalenzkräfte fester und flüssiger Stoffe sichtbar, sie sind für die Adsorption, die Oberflächenaktivität und die damit in Zusammenhang stehende Grenzflächenkatalyse und schließlich auch für die Eigenschaften der Kolloide verantwortlich, was im einzelnen an zahlreichen Beispielen erläutert wird.

Wie diese kurze Inhaltsübersicht zeigt, führt das Buch in die modernen Forschungsmethoden und Theorien der Chemie kondensierter Systeme ein und enthält dementsprechend nicht nur gesicherte Ergebnisse, sondern auch noch viel Problematisches. Gegenüber den beiden ersten Teilen verliert daher dieser dritte Teil mehr den Charakter eines Lehrbuches und wendet sich im wesentlichen an den fortgeschrittenen Leser. Für diesen wird die morphologische Betrachtungsweise der Vf. manche neuen Zusammenhänge und ungewohnte Ausblicke erschließen, um so mehr, als die behandelten Probleme in das ureigenste Arbeitsgebiet des Vf. gehören und ihre Lösung, soweit sie bisher möglich war, zu einem großen Teil eben diesen Arbeiten verdanken. Daraus ergibt sich ohne weiteres der große Nutzen der vorliegenden zusammenfassenden Darstellung.

Der Untertitel des nun abgeschlossenen Gesamtwerkes „Eine Einführung vom Standpunkt einer gestalthaften Atomlehre“ sollte zum Ausdruck bringen, daß hier die Darstellung der theoretischen Chemie ganz neue Wege geht. Dies kommt vor allem in dem bewußten Verzicht auf thermodynamische Vorstellungen zum Ausdruck. Da sich jedoch thermodynamische Begriffe, die für die Entwicklung der theoretischen Chemie die ausschlaggebende Rolle gespielt haben, nicht vollständig entbehren lassen, werden sie des öfteren vorausgesetzt bzw. nebenbei eingeführt. Dies dürfte für den Anfänger, für den ja eine „Einführung“ wohl im wesentlichen gedacht ist, sicherlich manche begriffliche Schwierigkeit mit sich bringen. — G. Kortüm. [BB. 92.]

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

Haus der Technik Braunschweig gemeinsam mit Deutscher Gesellschaft für Mineralölforschung und Verein Deutscher Chemiker

Vortragstagung über Erdöl

am 7. Dezember 1943 im Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule, Fasanenstr. 3.

14.00 Uhr: Prof. Dr. G. R. Schultz, Braunschweig: Einleitender Vortrag: Altes und Neues vom Öl.

14.45 Uhr: Prof. Dr. Dr. Frebold, Reichsinstitut für Erdölforschung, Hannover: Erdölmutterung.

15.30 Uhr: Während der Pause praktische Demonstrationen einiger moderner Hochleistungskolonnen für Laboratoriumsdestillation mit einleitenden Ausführungen von Dr. H. Stage, Braunschweig.

16.00 Uhr: Dr. Schneider, Komm. Leiter des Reichinst. für Erdölforschung, Hannover: Berechnungsgrundlagen für moderne Röhrenöfen.

16.45 Uhr: Dr. Moos, Reichinst. für Erdölforschung, Hannover: Die Behandlung von Erdöl mit selektiven Lösungsmitteln. Diskussion erbeten.

18.00 Uhr: Gemeinsames Abendessen im „Deutschen Haus“.