

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 H_2O_2 -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 hier von begonnenen und durchgeführte Untersuchung *Asingers* geklärt. *Asinger* konnte durch Ozonisierung der Alkalalisierung 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 darstellen⁵⁾.

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].

RUNDSCHE

Jubiläum der Kosmos-Bändchen. Die vor 50 Jahren von den schwäbischen Verlegern Hofrat *Walther Keller* und Konsul *Euchar Nehmann* übernommene *Franckh'sche Verlagsbuchhandlung* in Stuttgart verdankt ihren Ruf vor allem der Gründung der gemeine ständlichen 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 *Asbury* 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 hydrophilen 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 Reaktion) 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 Cu_2O (~ 2 μ; aus *Fehlingscher* Lösung + Lösung eines Zuckers), von rotem HgJ_3 (~ 10 μ; $HgJO_3 + Na_2SO_4$; $T_H \sim 6,4$), TlJ_2 (entsprechend), weiter $BaSO_4$ (aus Ba-Salzen + $Na_2S_2O_3 + H_2O_2$) in ländlichen Sphärolithen sehr einheitlicher Korngröße, die aber bei den verschiedenen Versuchen zwischen 4,2 und 2,8 μ schwankte; das $BaSO_4$ -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 Al_2O_3 -Präparate verschiedenste Aktivität (ver sch. H_2O -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 berichtet *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 *Lettré* dargestellte Colchicin-Derivate) schon eine Beeinflussung des Tumorgewachstums nachweisen. Untersucht wurde die Wirkung auf menschliche Papillome, Hautcarcinome und Mammapcarcinome. — (Strahlentherap. **73**, 196 [1943]). (141)