

## 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, Radebeul, und Hauptlabor. der Ammoniakwerke Merseburg GmbH., Leuna-Werke.

Vor kurzer Zeit hat der eine von uns über ein Verfahren zur Nitrierung höhermolekularer Paraffinkohlenwasserstoffe berichtet<sup>1)</sup>, welches darauf beruht, daß man in flüssige Kohlenwasserstoffe bei Temperaturen von etwa 160–200° überhitzten 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 oxydativen 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 Semicarbazon gewonnen, das sich als identisch mit Dodekanon-2-semicarbazon 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.

<sup>1)</sup> Ch. Grundmann, diese Ztschr. 56, 159 [1943].

nisse, wobei die früheren Angaben über die Ausbeuten an Dodekanon-2-semicarbazon 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 gefunden<sup>2)</sup>. 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 Rohketors zur quantitativen Bestimmung der Semicarbazon-Ausbeute herangezogen worden. Das unangegriffene Nitroparaffin wurde weiter oxydiert und auch hier in guter Ausbeute (CO-Z., Kp, Analyt.) Dodekanon erhalten, das ebenfalls, wie qualitativ festgestellt wurde, als einziges isolierbares Produkt Dodekanon-2-semicarbazon 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 Alkalisalze der Nitrododekane die entsprechenden Ketone praktisch quantitativ gewinnen. Durch Reduktion des Keton-Gemisches zum Gemisch der sekundären Alkohole und Dehydratisierung derselben zu Olefinen mit Hilfe von Stearinsäure<sup>3)</sup> konnte die Zusammensetzung der Mono-Nitro-dodekane aufgeklärt werden. Die oxydative Ozonolyse<sup>4)</sup> 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 darstellen<sup>5)</sup>.

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.

<sup>2)</sup> Darüber wird demnächst ausführlich in den Ber. Dtsch. Chem. Ges. berichtet werden.

<sup>3)</sup> F. Asinger, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 75, 668 [1942].

<sup>4)</sup> F. Asinger, ebenda 75, 656 [1942].

## RUNDSCHAU

**Jubiläum der Kosmos-Bändchen.** Die vor 50 Jahren von den schwäbischen Velegeren Hofrat Walther Keller und Konsul Euchar Nehmann übernommene Franckh'sche Verlagsbuchhandlung in Stuttgart verdankt ihren Ruf vor allem der Gründung der gemeinnützigen 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 Mitwirkung unserer namhaften Fachgenossen an der Zeitschrift und den Kosmos-Bändchen erwünscht wäre. (138)

**Eine eindimensionale Fourier-Synthese des Gitters von Pferde-Metnämoglobin-Kristallen** auf die c-Achse teilen Boyes, Watson u. Ferrut mit. Die Vorzeichen der Fourier-Koeffizienten werden nach einem sehr geistreichen Verfahren ermittelt. Die Synthese ergibt eine Projektion der schachtelförmigen, nach früheren Untersuchungen etwa 36 Å dicken, parallel zur Basis orientierten Molekel auf die c-Achse. Die Dicke der Molekel ist verhältnismäßig gut eikennbar. Die Kurve der Elektronendichte zeigt innerhalb der Molekel Maxima und Minima, die fast 9 Å voneinander entfernt sind. Die Vff. ziehen daraus den Schluß, daß die schachtelförmige 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 Molekel zwischen den Schichten, sondern nur außerhalb. Demnach küßten 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 a-c-Ebene des Gitters auf, die 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 Exkulation und Kellektion) untersucht A. H. M. Andreason. Es gelingt, durch Zusammengeben von sauren Sulfat- und Ba-Salz-

lösungen fast monodisperse Sphärokristalle zu erhalten, GröÙe 4–1,5 µ, wobei durch Zusatz von Löslichkeitshöher (verminderndem) Säure (Alkohol) die Fällung gröÙer (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  $HgJ_2$  (~ 10 µ;  $HgJO_3 + Na_2SO_3$ ;  $\gamma_H \sim 6,4$ ),  $TlJ_2$  (entsprechend), weiter  $BaSO_4$  (aus Ba-Salzen +  $Na_2S_2O_3 + H_2O_2$ ) in länglichen Sphärolithen sehr einheitlicher KorngröÙe, 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 F. B. Müller die Wärmetönung, die  $Al_2O_3$ -Präparate verschiedener Aktivität (versch.  $H_2O$ -Gehalt) mit einem bestimmten Lösungsmittel entwickeln. Sie ändert sich z. B. in dem System Petroläther/Aluminiumoxyd, in dem Petroläther von verschiedener Reinheit verwendet werden, proportional der Wärmetönung, die die betr. Petroläther mit maximal aktiviertem Aluminiumoxyd 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 Lettke dargestellte Colchicin-Derivate) schon eine Beeinflussung des Tumowachstums nachweisen. Unteucht wurde die Wirkung auf menschliche Papillome, Hautcarcinome und Mammacarcinome. — (Strahlentheap. 73, 196 [1943].) (141)