

Das 4-Phenyl-semicarbazon von X wurde durch Versetzen von 1 g 4-Phenyl-semicarbazid-hydrochlorid in 10ccm Äthanol mit einigen Tropfen Eisessig und 72stdg. Stehenlassen dieser Lösung mit der gleichen Menge Keton X bei 40° bereitet. Die reichlich abgeschiedenen Kristalle, mehrmals aus 90-proz. Methanol umgelöst, bildeten feine weiße Nadeln vom Schmp. 151–152°.

C₁₈H₂₅ON₃ (299.4) Ber. C 72.20 H 8.42 N 14.04 Gef. C 72.57 H 8.44 N 13.86

FRIEDRICH ASINGER, GERHARD GEISELER und MANFRED HOPPE¹⁾

Über die Abhängigkeit der Reaktionsfähigkeit funktioneller Gruppen in Paraffinkohlenwasserstoffen von ihrer Stellung in der Molekel, V. Mitteil.²⁾

OXYDATIONSGESCHWINDIGKEIT DER ISOMEREN
n-NITROOCTANE, ZUGLEICH EIN BEITRAG ZUM SUBSTITUTIONS-
PROBLEM BEI DER NITRIERUNG DER HÖHERMOLEKULAREN
PARAFFINKOHLENWASSERSTOFFE

Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Halle und der
Organischen Abteilung der Leuna-Werke

(Eingegangen am 5. November 1956)

Die Geschwindigkeit des oxydativen Überganges der n-Nitrooctane in die entspr. Ketone ist von der Stellung der Nitrogruppe abhängig. 2-Nitro-octan setzt sich etwa 3 mal rascher als 4-Nitro-octan und etwa 2½ mal rascher als 3-Nitro-octan um. Bei der partiellen Oxydation z. B. äquimolarer Gemische von stellungs-isomeren Nitroparaffinen erscheint daher das Methylketon in größerem Prozentsatz im Ketongemisch, als ihm theoretisch zukommt. Diese Feststellung ist von Bedeutung zur Erklärung früherer Fehlresultate bei der Ermittlung der Zusammensetzung der Produkte der direkten Nitrierung der Paraffinkohlenwasserstoffe.

In früheren Arbeiten des einen von uns (A.) wurde ermittelt, daß bei der Chlorierung³⁾, Sulfochlorierung⁴⁾ und Sulfoxidation⁵⁾ von Paraffinen der eintretende Substituent statistisch äquimolekular auf die einzelnen Kohlenstoffatome der Kette verteilt wird. Auch für die Nitrierung nach der GRUNDMANNSchen Methode⁶⁾ wurde das gleiche gefunden⁷⁾, im Gegensatz zu diesem Autor, der zunächst, ähnlich wie früher M. KONOWALOW⁸⁾ bei der Nitrierung des n-Hexans, geschlossen hatte, daß die Nitro-

¹⁾ Diplomarbeit, Halle 1956.

²⁾ IV. Mitteil.: G. GEISELER und F. ASINGER, Chem. Ber. **89**, 2773 [1956].

³⁾ F. ASINGER, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 668 [1942].

⁴⁾ F. ASINGER, Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 191 [1944]. ⁵⁾ Chem. Ber. **89**, 1037 [1956].

⁶⁾ CH. GRUNDMANN, Chemie **56**, 159 [1943]; Franz. Pat. 874 721 (C. 1943 I, 677).

⁷⁾ F. ASINGER, Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 73 [1944].

⁸⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **26**, IV (Ref.) 878 [1893].

gruppe bevorzugt das C-Atom 2 in Paraffinen aufsucht. CH. GRUNDMANN⁹⁾ schloß sich später auf Grund eingehender eigener Experimente unserer Feststellung an.

Bei seinen ersten Versuchen zur Aufklärung der Zusammensetzung der Nitrierungsprodukte des n-Dodecans oxydierte Grundmann das Gemisch der Mononitrododecane mit Wasserstoffperoxyd im alkalischen Medium zu den betreffenden Dodecanonen⁶⁾, aus denen er mit Hilfe von Semicarbazid leicht das reine Semicarbazons des Dodecanons-(2) erhalten konnte.

Die Oxydation mit Wasserstoffperoxyd verläuft aber nicht quantitativ, und Grundmann zog bei seinen Arbeiten immer die ersten Ketonfraktionen, die bei stufenweiser Oxydation anfielen, zur Herstellung des Semicarbazons heran, was man nach dem damaligen Stand der Erkenntnisse für erlaubt halten konnte.

Einer von uns (A.) hat allerdings schon damals auf die Möglichkeit hingewiesen⁷⁾, daß die Oxydationsgeschwindigkeit der isomeren Mononitrododecane nicht gleich groß ist, und daß das 2-Nitro-dodecan schneller als die anderen Isomeren reagieren und daher das Dodecanon-(2) bei nur partieller Oxydation des Nitrododecangemisches im resultierenden Dodecangemisch in größerer Konzentration vorhanden sein könnte als der tatsächlichen 2-Nitro-dodecan-Konzentration im Nitrododecangemisch entspricht.

Das Ergebnis der vorliegenden Arbeit, deren Zweck es war, die Oxydationsgeschwindigkeit der drei theoretisch möglichen sekundären Nitroverbindungen des n-Octans vergleichend zu untersuchen, bestätigt nun die damals gemachte Annahme.

Es wurde ermittelt, daß bei der Oxydation der Aciformen der 3 sekundären Nitrooctane in verdünnter wäßriger Lösung mit Kaliumpermanganat das 2-Nitro-octan etwa 3 mal rascher reagiert als das 4-Nitro-octan und etwa 2 1/2 mal rascher als das 3-Nitro-octan. Daraus ergibt sich, daß bei partieller Oxydation von Gemischen stellungsisomerer Nitroparaffine die 2-Oxo-Verbindung in dem resultierenden Ketongemisch in beachtlich größerer Konzentration vorhanden ist als die entsprechende 2-Nitro-Verbindung in dem rohen Gemisch der Nitrokörper.

Diese in der vorliegenden Arbeit nachgewiesene Fehlerquelle, die auf dem Wege der Oxydation zu unrichtigen Resultaten führte, ist jedoch nicht die einzige. Es gibt derer noch zwei, von denen eine unter Umständen noch wesentlich stärker ins Gewicht fällt, und die in der VI. Mitteilung erörtert werden. Alle drei möglichen Fehlerquellen zusammengekommen ergeben schließlich ein völlig den Tatsachen widersprechendes Resultat bezüglich der Verteilung der Nitrogruppe in der Paraffinkohlenwasserstoffmolekel bei der direkten Nitrierung.

Die sekundären Nitrooctane wurden nach dem ausgezeichneten Verfahren von KORNBLOM und Mitarbb.¹⁰⁾ durch Umsetzung der betreffenden Bromoctane mit Natriumnitrit in Dimethylformamidlösung bei Gegenwart von Harnstoff als Lösungsmittel für das Natriumnitrit hergestellt. Die Bromoctane wurden erstmals durch Einwirkung von Thionylbromid auf die Octanole in Gegenwart von Pyridin erhalten. Eine Veresterung der Alkohole mit Bromwasserstoff wurde wegen der Gefahr einer

⁹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 82 [1944].

¹⁰⁾ N. KORNBLOM und Mitarbb., Chem. and Ind. 16, 443 [1955]; J. Amer. chem. Soc. 78, 1497 [1956].

Stellungsisomerisierung vermieden. Sie tritt mit Thionylbromid in Gegenwart von Pyridin nicht ein.

Die Reaktionsgeschwindigkeiten der Umsetzung der Aciformen der einzelnen Nitrooctane mit Kaliumpermanganat wurden bei 5 und 10° gemessen (Abbildung 1 und 2). Die Umsetzungsgeschwindigkeit von 1-Nitro-octan war unter diesen Bedingungen so groß, daß sie nicht bestimmt werden konnte. Bei Temperaturen über 10° war auch die Oxydationsgeschwindigkeit der sekundären Nitrooctane so groß, daß genaue Messungen nicht mehr möglich waren.

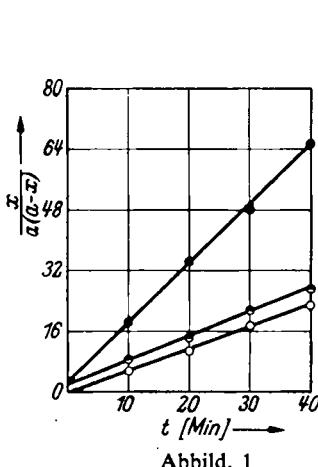


Abbildung 1

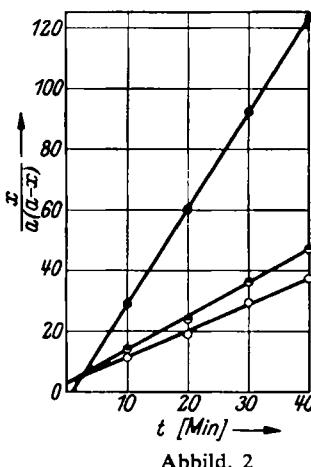


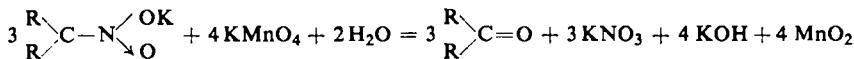
Abbildung 2

Abbildung 1. Oxydationsgeschwindigkeit von Nitrooctanen mit KMnO_4 in wäsr. Alkali*) bei 5°C. ●—● 2-Nitro-octan, ●—● 3-Nitro-octan, ○—○ 4-Nitro-octan

Abbildung 2. Oxydationsgeschwindigkeit von Nitrooctanen mit KMnO_4 in wäsr. Alkali*) bei 10°C. ●—● 2-Nitro-octan, ●—● 3-Nitro-octan, ○—○ 4-Nitro-octan

*) Jeder Punkt Mittelwert aus 5 Einzelmessungen.

Die Oxydation der Nitrooctane mit Kaliumpermanganat verläuft nach folgender Bruttogleichung:



Es werden also für die Oxydation eines Mol. Nitrooctan zum entsprechenden Keton $\frac{4}{3}$ Moll. Kaliumpermanganat benötigt. Die Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich darstellen durch das Zeitgesetz $\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-\frac{4}{3}x)$. Hierin bedeutet x die zur Zeit t gebildete Menge Keton, a bzw. b die Konzentration an Nitrooctan und Kaliumpermanganat. Wird $b = \frac{4}{3}a$ gewählt, so vereinfacht sich diese Gleichung zu $\frac{dx}{dt} = \frac{4}{3}k_2(a-x)^2$. Nach Integration folgt schließlich

$$k = \frac{0.75}{t} \frac{x}{a(a-x)}.$$

In den Abbildungen 1 und 2 ist für alle drei sekundären Nitrooctane x/a ($a-x$) gegen

t aufgetragen. Die aus den Geraden graphisch ermittelten Geschwindigkeitskonstanten zeigt die nachstehende Zusammenstellung.

Verbindung	$k \cdot 10^3$ ($\text{l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{Sek.}^{-1}$)		E (kcal/Mol)
	5°	10°	
2-Nitro-octan	20.1	39.7	21.3
3-Nitro-octan	8.79	13.8	14.1
4-Nitro-octan	7.20	10.8	12.7

Die aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten ermittelten Aktivierungsenergien sind in der letzten Spalte aufgeführt.

Aus den Meßergebnissen folgt, daß das 2-Nitro-octan etwa 2 bis 3 mal schneller reagiert als das 3-Nitro-octan und dieses wiederum etwa 1.3 mal schneller als das 4-Nitro-octan. Die Verhältnisse liegen hier also analog wie bei der Aminolyse der Hexadecylbromide¹¹⁾ sowie der Hydrolyse der Dodecansulfochloride¹²⁾ und der Undecancarbonsäurechloride²⁾. Das 2-substituierte Isomere nimmt also durch etwas größere Reaktionsfähigkeit eine Sonderstellung ein, während alle übrigen sekundären Isomeren sich in ihrer Reaktionsfähigkeit kaum oder gar nicht voneinander unterscheiden. In den Aktivierungsenergien ist bei den sekundären Isomeren kein großer Unterschied zu erwarten. Wenn die hier bestimmten Aktivierungsenergien auf Grund der nur bei 2 Temperaturen durchgeföhrten Messungen mit einem größeren Fehler behaftet sind (der Wert für das 2-Nitro-octan ist sicherlich viel zu hoch), so scheint sie doch abzunehmen, je weiter die funktionelle Gruppe gegen die Mitte der Molekel angeordnet ist.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Herstellung der sekundären Nitrooctane

1. Herstellung der Octanole: *Octanol-(2)* wurde durch Kalischmelze von Ricinusöl¹³⁾, *Octanol-(3)* durch Umsetzung von Äthylmagnesiumbromid mit Hexanal und *Octanol-(4)* durch Umsetzung von Butylmagnesiumbromid mit Butyraldehyd hergestellt¹⁴⁾.

2. Die *Octylbromide* wurden aus den Alkoholen durch Umsetzung mit Thionylbromid bei Gegenwart von Pyridin erhalten. Die Arbeitsweise wird am Beispiel des n-Octylbromids-(2) beschrieben.

Thionylbromid wurde aus Thionylchlorid und Bromwasserstoff hergestellt¹⁵⁾.

In einem 1-l-Dreihalskolben werden langsam unter starkem Rühren zu 130g *Octanol-(2)* (1 Mol) und 86.9g Pyridin (1.1 Mol) durch einen Tropftrichter 270.4g *Thionylbromid* (1.3 Mol) innerhalb von 20 Min. zugegeben, wobei der Kolben auf einer Temperatur von -10° gehalten wird. Anschließend wird langsam auf 90° erhitzt, bis die SO₂-Entwicklung zu Ende ist. Nun wird der tiefbraun gefärbte Brei auf 400g Eis gegossen, die Bromidschicht in Äther aufgenommen, die äther. Lösung wiederholt mit 10-proz. Natriumcarbonatlösung ge-

¹¹⁾ F. ASINGER und H. ECKOLDT, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 579 [1943].

¹²⁾ F. ASINGER, G. GEISELER und H. ECKOLDT, Chem. Ber. **89**, 1233 [1956].

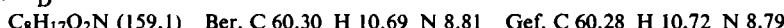
¹³⁾ Org. Syntheses, Vol. I, 366. ¹⁴⁾ Siehe Org. Syntheses, Coll. Vol. 2, 406.

¹⁵⁾ Mellors Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Vol. **10**, 662.

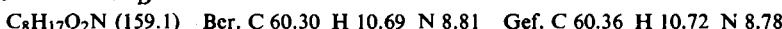
waschen, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther auf dem Wasserbade abdestilliert. Der Rückstand wird bei 20 Torr über eine 50cm lange, mit Sattelkörper gefüllte Kolonne destilliert. Ausb. 87g (41.1% d.Th.) *n-Octylbromid-(2)* vom Sdp.₂₀ 86—87°. Auf die gleiche Weise erhält man mit 44-proz. Ausbeute das *3-Brom-octan* vom Sdp.₂₀ 84—85° und mit 44-proz. Ausbeute *4-Brom-octan* vom Sdp.₂₀ 83.5—84.5°.

3. Darst. von 2-Nitro-octan siehe I.c.¹⁰⁾, 3- und 4-Nitro-octan wurden analog bereitet. Wir geben die Arbeitsweise an Hand des 3-Nitro-octans an.

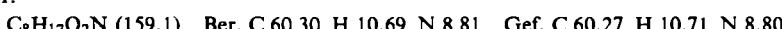
In einem 2-l-Zweihalskolben werden zu einer Lösung von 52.5g *Natriumnitrit*, 58.3g Harnstoff und 64g Phloroglucin in 900ccm Dimethylformamid schnell 84.5g *3-Brom-octan* zugefügt und 45 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird die Lösung in etwa 2l Eiswasser gegeben und das sich abscheidende Öl in Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen der äther. Lösung mit Natriumsulfat wird der Äther abdestilliert und der Rückstand unter verminderter Druck destilliert. Man erhält bei 101—103°/20 Torr 39.5g *3-Nitro-octan* (55% d.Th.); $n_D^{25} = 1.4253$.



4-Nitro-octan wurde auf die gleiche Weise mit einer Ausbeute von 56% d.Th. erhalten. Sdp.₂₀ 101—102°, $n_D^{25} = 1.4243$.



Das *2-Nitro-octan* erhielten wir mit einer Ausb. von 57% d.Th.; Sdp.₂₀ 102—104°, $n_D^{20} = 1.4281$.



Messung der Oxydationsgeschwindigkeit: 0.005 Mol *Nitrooctan* wurden in einer Lösung von 1.5g Kaliumhydroxyd in 125ccm Wasser so lange geschüttelt, bis es vollständig gelöst war. Darauf wurde diese Lösung im Thermostaten auf die Reaktionstemperatur gebracht und eine gleichtemperierte Lösung von 0.00675 Mol Kaliumpermanganat in 25ccm Wasser hinzugegeben. Die in geeigneten Zeitabständen entnommenen Proben wurden mit Schwefelsäure angesäuert, filtriert und gegen 0.1*n* Oxalsäure titriert.

HELMUT RÖHNERT

DIE SYNTHESE SUBSTITUIERTER 2.4.6-TRIOXO-PIPERIDINE

Aus dem Forschungslaboratorium des VEB Chemische Fabrik von Heyden,
Radebeul b. Dresden

(Eingegangen am 12. November 1956)

Die Darstellung einiger 3.3.5-substituierter 2.4.6-Trioxo-piperidine aus den entsprechenden Dialkylcyanacetyl-malonsäure-diäthylestern mit Schwefelsäure und Eisessig wird beschrieben.

Bei den Syntheseversuchen von 3.3.5-substituierten 2.4.6-Trioxo-piperidinen lag es nahe, von entsprechend substituierten Verbindungen auszugehen, die zu 2.4.6-Trihydroxy-3.5-dimethyl-pyridin geführt haben, da es sich bei den Grundkörpern, dem 2.4.6-Trihydroxy-pyridin und dem 2.4.6-Trioxo-piperidin, um desmotrope Verbindungen handelt.