

vorsichtig mit Schwefelsäure angesäuert und die Carbonsäure in Essigester aufgenommen. Beim Abdampfen des vorher getrockneten Lösungsmittels kristallisiert *VI* aus. Schmp. 185°.

$C_{12}H_{10}O_2N_2$ (214.2) Ber. C 67.30 H 4.67 N 13.12 Gef. C 67.43 H 4.83 N 13.23

Der mit *Diazomethan* dargestellte *Methylester (VII)* schmilzt bei 126°.

FRIEDRICH ASINGER, GERHARD GEISELER und WOLF-DIETER WIRTH¹⁾

Über die Abhängigkeit der Reaktionsfähigkeit funktioneller Gruppen in Paraffinkohlenwasserstoffen von ihrer Stellung in der Molekel, IX²⁾

ÜBER DIE ZUSAMMENSETZUNG DER PRODUKTE DER DIREKTEN NITRIERUNG VON n-OCTADECAN

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

(Eingegangen am 18. Juni 1957)

Herrn Professor Dr. B. Helferich zum 70. Geburtstag gewidmet

Die bei der direkten Nitrierung von n-Octadecan nach drei verschiedenen Verfahren entstehenden Mononitrooctadecane erweisen sich als identische Gemische sämtlicher möglicher Stellungsisomere. — Fehlresultate verschiedener Autoren sind auf das unterschiedliche Reaktionsverhalten von Nitroparaffinen bzw. Ketonen in Abhängigkeit von der Stellung der Nitro- bzw. Ketogruppe in der Molekel und auf die großen Löslichkeitsunterschiede der Semicarbazone in Abhängigkeit von der Stellung der Semicarbazidgruppe zurückzuführen.

Vor längerer Zeit wurde von einem von uns berichtet³⁾, daß bei der direkten Nitrierung von n-Dodecan mit überhitztem Salpetersäuredampf nach dem Verfahren von CH. GRUNDMANN⁴⁾ ein Gemisch sämtlicher möglicher Nitrododecane gebildet wird und daß die sekundären Nitroverbindungen in etwa äquimolaren Mengen entstehen.

Damit waren die ursprünglichen Resultate Grundmanns, nach denen sich bei seinem Nitrierungsverfahren die Nitrogruppe vorwiegend an das C-Atom 2 orientiert, richtiggestellt. Grundmann hat sich dann durch weitere Versuche ebenfalls von der gleichmäßigen Verteilung der Nitrogruppe über den gesamten Molekelbereich überzeugt⁵⁾.

Damit war gezeigt, daß auch bei der direkten Nitrierung der höhermolekularen Paraffinkohlenwasserstoffe die gleichen Verhältnisse herrschen wie bei der Chlorierung⁶⁾, Sulfochlorierung⁷⁾, Sulfoxydation⁸⁾ usw.

1) Diplomarb. Universität Halle 1957.

2) VIII. Mitteil.: G. GEISELER und F. ASINGER, Chem. Ber. **90**, 1790 [1957].

3) F. ASINGER, Ber. dtsh. chem. Ges. **77**, 73 [1944]. 4) Chemie **56**, 159 [1943].

5) CH. GRUNDMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. **77**, 82 [1944].

6) F. ASINGER, Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 668 [1942].

7) F. ASINGER, Ber. dtsh. chem. Ges. **77**, 191 [1944].

8) F. ASINGER, G. GEISELER und H. ECKOLDT, Chem. Ber. **89**, 1037 [1956].

1950 berichteten NAMETKIN und Mitarbeiter⁹⁾, daß bei der Nitrierung von n-Octadecan nach dem Verfahren von M. KONOWALOFF¹⁰⁾ nur 2-Nitro-octadecan und bei der Nitrierung von n-Hexatriakontan nur 2-Nitro-hexatriakontan neben 2,35-Dinitro-hexatriakontan entstehen.

Dieses allen bisherigen Resultaten völlig widersprechende Ergebnis könnte darauf zurückzuführen sein, daß bei der Nitrierung nach Konowaloff (6stdg. Erhitzen des Paraffinkohlenwasserstoffs mit 13-proz. Salpetersäure im Einschlußrohr bei 130°) und nach Grundmann (druckloses Begasen des Paraffinkohlenwasserstoffes mit überhitztem Salpetersäuredampf bei 180°) jeweils ein andersartiger Reaktionsmechanismus vorliegt, der sich auch auf das Substitutionsgeschehen bezüglich des Eintritts der Nitrogruppe in die Kohlenwasserstoffmolekel auswirkt.

Wir haben daher die direkte Nitrierung des reinen n-Octadecans nach drei verschiedenen Verfahren durchgeführt, um den Einfluß der Reaktionsbedingungen auf die Zusammensetzung der Mononitroprodukte kennenzulernen.

Eine analoge Untersuchung über die Substitutionsverhältnisse bei n-Hexatriakontan ist bereits im Gange; darüber wird in einiger Zeit berichtet werden.

Die Konstitutionsermittlung des Nitrierungsproduktes von n-Octadecan durch NAMETKIN und Mitarbb. erfolgte ganz ähnlich wie seinerzeit durch GRUNDMANN bei den Nitrierungsprodukten des n-Dodecans⁴⁾. Sie oxydierten das Nitrooctadecan unbekannter Konstitution mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung im alkalischen Medium zum Octadecanon¹¹⁾. Grundmann verwendete bei der Oxydation der Nitrododecane eine alkalische Wasserstoffperoxydlösung. Die Identifizierung der erhaltenen Ketone geschah in beiden Fällen über das Semicarbazon. Das von Nametkin und Mitarbb. erhaltene Semicarbazon war identisch mit dem von RUZICKA und Mitarbb.¹²⁾ beschriebenen Semicarbazon des Methyl-n-hexadecylketons. Auf Grund dieser Befunde wurde geschlossen, daß im Nitrierungsprodukt von Octadecan nach dem Konowaloffschen Verfahren ausschließlich 2-Nitro-octadecan vorhanden ist.

In der Veröffentlichung der obigen Forscher sind keinerlei Angaben über die Ausbeuten bei den einzelnen Reaktionen (Oxydation der Mononitrooctadecane zu Octadecanon, Semicarbazonbildung aus den Octadecanon und Endausbeute an reinem Semicarbazon des Methyl-n-hexadecylketons nach dem Umkristallisieren) zu finden.

Vor kurzer Zeit haben wir¹³⁾ an Hand der stellungsisomeren Nitrooctane festgestellt, daß die Oxydation zu den entsprechenden Octanon mit Kaliumpermanganat im alkalischen Medium mit unterschiedlicher Geschwindigkeit verläuft, und zwar wird das 2-Nitro-octan etwa dreimal schneller als 4-Nitro-octan und 2½ mal schneller als 3-Nitro-octan umgesetzt.

⁹⁾ S. S. NAMETKIN, S. S. NIFONTOVA und R. YA. SUSHCHIK, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **70**, 241 [1950]; C. A. **45**, 6568 [1951].

¹⁰⁾ J. russ. physik.-chem. Ges. **25**, 472 [1893]; Ber. dtsh. chem. Ges. **26**, IV, Ref. 878 [1893].

¹¹⁾ S. NAMETKIN und E. POSDNIJAKOWA, J. russ. physik.-chem. Ges. **45**, 1420 [1913]; C. **1914** I, 757.

¹²⁾ L. RUZICKA, M. STOLL und H. SCHINZ, Helv. chim. Acta **11**, 670 [1928].

¹³⁾ F. ASINGER, G. GEISELER und M. HOPPE, Chem. Ber. **90**, 114 [1957].

Bei partieller Oxydation von Gemischen stellungsisomerer Nitroparaffine erscheint daher das Methylketon in höherem Prozentsatz im Ketongemisch als ihm gemäß der Substitutionsgesetzmäßigkeiten zukommt. In einer weiteren Arbeit¹⁴⁾ fanden wir, daß die Bildungsgeschwindigkeit des Semicarbazons beim Octanon-(2) etwa 4mal größer als beim Octanon-(4) und etwa 3mal größer als beim Octanon-(3) ist. Wir konnten ferner feststellen, daß die Semicarbazone stellungsisomerer Octanone in den zum Umkristallisieren geeigneten Lösungsmitteln beträchtliche Löslichkeitsunterschiede aufweisen. Das Semicarbazon des Methylketons (Octanon-(2)) ist in jedem Fall am schwersten löslich und kristallisiert am leichtesten. Setzt man daher Gemischen von Semicarbazonen stellungsisomerer Ketone, in denen sich auch das Semicarbazon des entsprechenden Methylketons befindet, unter bestimmten Bedingungen soviel Lösungsmittel zu, bis alles gelöst ist, so kristallisiert beim Abkühlen das Semicarbazon des Methylketons leicht und mit guten Ausbeuten aus, während die Semicarbazone der Ketone mit innenständiger Ketogruppe in Lösung bleiben.

Aus diesen Befunden ergibt sich, daß bei nicht quantitativem Arbeiten sowohl bei der Oxydation von Gemischen stellungsisomerer Nitroparaffine als auch bei der Semicarbazonbildung von Gemischen stellungsisomerer Ketone eine Selektion zugunsten des Methylketons stattfindet und so ein Semicarbazongemisch entsteht, aus dem dann durch 1- oder 2malige Kristallisation, z. B. aus Chloroform oder verdünntem Alkohol, leicht das reine Semicarbazon des Methylketons erhalten wird. Die Endausbeuten, berechnet auf ursprünglich eingesetztes Nitroparaffin, sind dann aber entsprechend gering.

Nametkin und Mitarbb. erhielten bei der Oxydation des Mononitrooctadecans mit Kaliumpermanganat ein Keton, das nach Kristallisation aus Alkohol bei 27 bis 27,5° schmolz. Der Schmelzpunkt des reinen Methyl-n-hexadecylketons ist neuerdings von F. L. BREUSCH¹⁵⁾ mit 52° angegeben worden. Schon auf Grund des tieferen Schmelzpunktes des Octadecanons aus der Oxydation des Mononitrooctadecans kann geschlossen werden, daß kein einheitliches Octadecanon-(2) vorlag.

Zur Aufklärung der wahren Verhältnisse nitrierten wir reines n-Octadecan nach drei verschiedenen Verfahren, nach KONOWALOFF mit 13-proz. Salpetersäure im Einschlußrohr bei 130°¹⁰⁾, nach GRUNDMANN mit überhitztem Salpetersäuredampf bei 180° drucklos⁴⁾ und nach GEISELER mit Distickstofftetroxyd unter Druck im kontinuierlichen System bei 180°¹⁶⁾. Die Isolierung der Nitrokohlenwasserstoffe geschah in allen Fällen gleich und zwar durch extraktives Lösen mit wäßrig-methanolischer Kalilauge.

Die Mono- und Polynitrooctadecane wurden durch Rektifikation im Hochvakuum voneinander getrennt. Auch eine Auftrennung mit Hilfe der Säulenchromatographie durch Silicagel ist mit guten Ergebnissen möglich. Die Laufzeit beträgt jedoch 80 bis 100 Stunden.

¹⁴⁾ F. ASINGER, G. GEISELER und P. LAUE, Chem. Ber. **90**, 485 [1957].

¹⁵⁾ Chem. Ber. **86**, 669 [1953].

¹⁶⁾ G. GEISELER, Angew. Chem. **67**, 270 [1955]; BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK, Dtsch. Bundes-Pat. 864 991, C. 1953, 5253.

Die Mengenverhältnisse an den einzelnen Reaktionsprodukten und die physikalischen Eigenschaften der nach den drei Nitrierungsverfahren erhaltenen Mononitrooctadecane zeigt Tab. I.

Die Ermittlung der Zusammensetzung der nach diesen Verfahren erhaltenen Mononitrooctadecane geschah, um eine Selektion zugunsten des Methyl-n-hexadecylketons auszuschalten, folgendermaßen: Die Nitrooctadecane wurden, wie bereits früher die Nitrododecane³⁾, in Form der Kaliumsalze der Aciform in verdünnter methanol. Lösung mit Ozon quantitativ zu den Octadecanonon oxydiert. Für die Identifizierung der stellungsisomeren Ketone in dem dabei entstehenden Gemisch wurde ein anderer Weg eingeschlagen als der über die Semicarbazone.

Bei der früheren Untersuchung wurden die Dodecanone reduziert und die dabei quantitativ anfallenden Dodecanole über die Stearinsäureester zu den Dodecenen dehydratisiert, eine Arbeitsweise, die ohne Bindungsisomerisierung und mit guten Ausbeuten verläuft³⁾. Die Dodecengemische konnten durch oxydative Ozonolyse praktisch quantitativ in Carbonsäuren übergeführt werden, deren Anteile durch rektifizierende Fraktionierung ermittelt wurden. Die verschiedenen Carbonsäuren lagen nahezu als äquimolares Gemisch vor, was beweist, daß die Olefine, die Alkohole, die Ketone und schließlich auch die Nitroverbindungen im gleichen Verhältnis vorhanden waren.

Diesmal gingen wir zur Feststellung des Mischungsverhältnisses der Octadecanone einen anderen, kürzeren und einfacheren Weg, auch schon aus dem Grunde, um die Möglichkeit eines eventuell damals gemachten methodischen Fehlers auszuschließen.

Tab. I. Ausbeuten und Eigenschaften der Mononitrierungsprodukte des n-Octadecans nach drei verschiedenen Verfahren *)

Nitrierungsverfahren	Aus 100 Teilen n-Octadecan entstanden				Mononitrooctadecan			Elementaranalyse			
	Neutralöl	Nitroverbindungen Mono-	Fettsäuren Poly-	Summe	Sdp. °C	n_D^{20}	d_4^{20}	MR	C	H	N
I	50	32	10	94	140–144/ 0.1 Torr	1.4507	0.8801	Ber. 90.93 Gef. 91.35	Ber. 72.18 Gef. 72.52	12.45 12.36	4.67 4.81
II	52	31	17	104	135–139/ 0.08 Torr	1.4492	0.8816	Ber. 90.93 Gef. 91.14	Ber. 72.18 Gef. 72.47	12.45 12.66	4.67 4.86
III	48	25	20	97	140–145/ 0.1 Torr	1.4493	0.8815	Ber. 90.93 Gef. 91.13	Ber. 72.18 Gef. 72.54	12.45 12.44	4.67 4.95
Nitrooctadecan nach NAMESKIN und Mitarbb. ⁹⁾	—	—	—	—	168–169/ 1.5 Torr	1.4470 ³⁰	0.8783 ³⁰	Ber. 90.93 Gef. 91.05	Ber. — Gef. —	—	—

*) In dieser und in den folgenden Tabellen werden die Reaktionsprodukte aus den verschiedenen Nitrierungsverfahren mit I (Verfahren von KONOWALOFF), II (Verfahren von GRUNDMANN), III (Verfahren von GEISELER) bezeichnet.

Wir führten die Octadecanone mit Hilfe der BAEYER-VILLIGER-Reaktion¹⁷⁾ durch Benzopersäure in Ester über. Diese wurden durch Umsetzung mit Hydroxylamin in Hydroxamsäuren umgewandelt, welche sich auf papierchromatographischem Wege voneinander trennen ließen¹⁸⁾.

Wichtig waren in diesem Zusammenhang die Feststellungen von S. L. FRIES und R. PINSON JR.¹⁹⁾, wonach bei der Baeyer-Villiger-Reaktion aus Methylketonen nur Essigsäureester entstehen, und von ASINGER, GEISELER und LAUE¹⁴⁾, nach denen die Ketone unabhängig von der Stellung der Ketogruppe in der Molekel mit Benzopersäure mit gleicher Geschwindigkeit reagieren, so daß Selektion bei diesem Schritt des Abbaues der Ketonmolekel nicht stattfinden kann.

Eine papierchromatographische Trennung der bei dieser Arbeitsweise aus dem Octadecanon-Gemisch zu erwartenden Hydroxamsäuren ist mit einem einzigen Laufmittel nicht möglich. Es wurde daher einmal mit einem Octanol/Ameisensäure/Wasser-Gemisch gearbeitet, womit nach PRITZKOW und MÜLLER¹⁸⁾ eine Bestimmung der Säuren von der Kettenlänge C₂–C₆ gut möglich ist, während die Säuren von C₅–C₉ mit Benzol/Ameisensäure/Wasser-Gemisch nach A. R. THOMPSON²⁰⁾ getrennt wurden.

Zuerst wiederholten wir aber mit den drei, nach den verschiedenen Nitrierungsverfahren erhaltenen Mononitrooctadecangemischen die Oxydation mit Kaliumpermanganat nach NAMETKIN unter gleichen Bedingungen und stellten aus den Ketonen das Semicarbazon her. Wir erhielten die Ketone dabei in Ausbeuten von 65–70% d. Th. Aus den Ketonen konnten wir in allen drei Fällen Semicarbazone erhalten, die nach 1–2 maligem Umkristallisieren aus Chloroform den Schmelzpunkt des Semicarbazons des Methyl-n-hexadecylketons zeigten. In Tab. 2 sind die Schmelzpunkte und Ausbeuten an Semicarbazonen, die aus den Mononitrooctadecanen der verschiedenen Nitrierungsverfahren über die Octadecanone gewonnen wurden, angegeben.

Tab. 2. Schmelzpunkte und Ausbeuten an Semicarbazonen aus den Octadecanonen, die aus den drei nach verschiedenen Nitrierungsverfahren erhaltenen Nitrooctadecanen hergestellt wurden

Nitrierungs- verfahren	Rohausbeute an Semicarbazon % d. Th.	Kristallisationen aus Chloroform	Reinausbeute % d. Th.	Schmp. des Semicarbazons *) °C
I	25	2 mal	7.0	114–115
II	22	1 mal	6.3	113–114
III	24	1 mal	6.2	112–113
nach NAMETKIN und Mitarbb. ⁹⁾	—	—	—	115–117

*) Schmp. des Semicarbazons des Methyl-n-hexadecylketons 114–116°¹²⁾.

¹⁷⁾ A. v. BAEYER und V. VILLIGER, Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 3625 [1899]; **33**, 858 [1900]; vgl. V. FRANZEN und H. KRAUCH, Chemiker-Ztg. **79**, 627 [1955].

¹⁸⁾ W. PRITZKOW und K. A. MÜLLER, Liebigs Ann. Chem. **597**, 167 [1956]; E. BAYER und K. H. REUTHER, Angew. Chem. **68**, 698 [1956]; F. MICHEEL und H. SCHWEPPE, Angew. Chem. **66**, 136 [1955].

¹⁹⁾ J. Amer. chem. Soc. **74**, 1302 [1952]. ²⁰⁾ Austral. J. sci. Res., Ser. B **4**, 180 [1951].

Aus den Versuchsergebnissen der Tab. 2 könnte man in Übereinstimmung mit NAMEKIN und Mitarbb. auf das ausschließliche Vorliegen von 2-Nitro-octadecan in den Nitrierungsprodukten des n-Octadecans nach verschiedenen Verfahren schließen, wenn man die Tatsache außer acht läßt, daß im Endergebnis nur etwa 6–7% d. Th. an Semicarbazon des Methyl-n-hexadecylketons erhalten werden.

Nimmt man an, daß bei der Nitrierung von Octadecan alle theoretisch möglichen sekundären Nitroverbindungen in gleichen Mengen entstehen und das Verhältnis der relativen Reaktionsgeschwindigkeiten von prim.: sek. H-Atom bei der Nitrierung wie 1:3 gegeben ist, so müßten etwa 12 Mol % an Semicarbazon des Octadecanons-(2) erhalten werden, unter der Voraussetzung, daß alle anderen Isomeren bei den einzelnen Arbeitsgängen ausscheiden. Tatsächlich wurden etwa 50% dieses Wertes erreicht. Alle anderen Isomeren gingen durch die geringere Reaktionsfähigkeit der gegen die Molekelmitte angeordneten Nitro- oder Ketogruppe (Gesamtausbeute an Roh-semicarbazon etwa 25% d. Th.) und der übrigbleibende Teil derselben beim Umkristallisieren der Semicarbazone verloren. Zu einer genaueren Prüfung der Frage nach der Verteilung der Nitrogruppe bei der Nitrierung von n-Octadecan nach den drei verschiedenen Nitrierungsverfahren führten wir die Mononitrooctadecane zuerst durch Ozonisation in wäßrig-methanolischer Kalilauge mit einer Ausbeute von 95–97% in die betreffenden Ketone über. Die Eigenschaften der Ketone zeigt Tab. 3. Zum Vergleich sind die von NAMEKIN und Mitarbb.⁹⁾ veröffentlichten Werte mit aufgeführt.

Tab. 3. Eigenschaften der Octadecanone, die durch Oxydation der drei Mononitrooctadecane mit Ozon erhalten wurden

Ketone	Schmp. °C*)	Sdp. °C/ Torr	n_D^{30}	d_4^{30}	MR	Elementaranalyse		
						C	H	O
I	22.5**)	117–120/ 0.01	1.4400	0.8312	Ber. 85.33 Gef. 85.12	Ber. 80.52 Gef. 80.33	13.52 13.63	6.00 6.29
II	21.2**)	112–115/ 0.008	1.4415	0.8332	Ber. 85.33 Gef. 85.10	Ber. 80.52 Gef. 80.28	13.52 13.39	6.00 6.07
III nach NAMEKIN	21.8**)	117–120/ 0.01	1.4420	0.8325	Ber. 85.33 Gef. 85.21	Ber. 80.52 Gef. 80.30	13.52 13.46	6.00 6.09
u. Mit- arbb.****)	27–27.5****)	—	1.4410	0.8327	Ber. 85.33 Gef. 85.08	Ber. — Gef. —	— —	— —

*) Der Schmp. des reinen isomerenfreien Octadecanons-(2) beträgt 52°, vgl. Fußnote¹⁵⁾.

**) Die Ketone wurden nicht umkristallisiert.

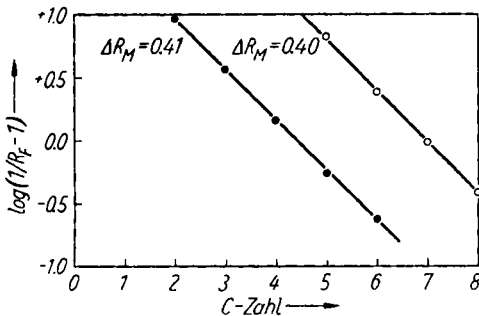
*** Aus Methanol umkristallisiert. Möglicherweise sind dabei auch die Ketone mit innenständiger Ketogruppe leichter löslich als das Methyl-n-hexadecylketon.

****) Durch Oxydation mit Kaliumpermanganatlösung erhalten. Ausbeute nicht angegeben, vgl. Fußnote⁹⁾.

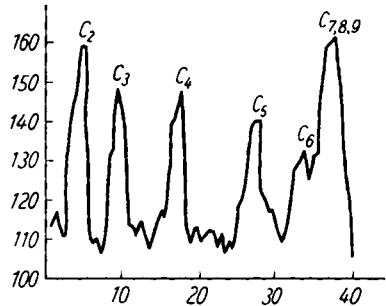
Die drei Octadecanonproben wurden nun mit Hilfe von Benzopersäure nach Baeyer-Villiger in die dazugehörigen Ester übergeführt¹⁸⁾. Da bei dieser Reaktion 80–85-proz. Ausbeuten erhalten werden und außerdem alle stellungsisomeren Ketone praktisch gleich schnell reagieren¹⁴⁾, kann es nicht zur Anreicherung irgendeines Esters kommen. Die Darstellung der Hydroxamsäuren wurde durch Umsetzung mit Hydroxylamin in methanolischer Lösung durchgeführt¹⁸⁾.

indirekter Nachweis dafür, daß Gemische homologer Hydroxamsäuren vorliegen, deren benachbarte Individuen sich nur um eine CH_2 -Gruppe unterscheiden.

Aus der Übereinstimmung der einzelnen Chromatogramme ergibt sich ferner, daß die unterschiedlichen Reaktionsbedingungen bei der direkten Nitrierung von *n*-Octadecan nach den drei in der Literatur bisher beschriebenen Verfahren ohne Einfluß auf die Orientierung der Nitrogruppe in der Paraffinkohlenwasserstoffmolekel sind.



Abbild. 1. Beziehung zwischen den R_F -Werten und der C-Zahl der Hydroxamsäure
 •—• in Octanol/Ameisensäure/Wasser, 3:1:3
 ○—○ in Benzol/Ameisensäure/Wasser, 1:1:1



Abbild. 2. Photometerkurve eines Papierchromatogramms
 Ordinate: Skalenteile, Abzisse: Länge des Chromatogramms in cm

Die äquimolare Verteilung der NO_2 -Gruppe läßt sich aus den Chromatogrammen nur bedingt entnehmen, da es unter den gegebenen Verhältnissen schwierig ist, das Spektrum photometrisch auszuwerten. Vor allem wirkt dabei der durch das Besprühen mit Eisen(III)-chlorid ungleichmäßige Untergrund störend. Abbild. 2 zeigt die photometrische Auswertung eines Chromatogramms*). Ob die geringe Intensitätsabnahme mit wachsender Kettenlänge der Hydroxamsäuren auf eine vielleicht doch nicht ganz äquimolare Substitution zurückzuführen ist, kann an Hand der vorliegenden Ergebnisse nicht beantwortet werden, zumal nicht feststeht, ob die Farbkomplexe der einzelnen Säuren verschiedene Intensität besitzen²²⁾. Weiterhin ist nicht geklärt, ob die Bildung der Hydroxamsäuren auch völlig quantitativ verläuft (Gleichgewichtsreaktion)²³⁾.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Herstellung von *n*-Octadecan: 578 g (2 Mole) *n*-Octadecylchlorid, 50 g Magnesiumspäne und 500ccm Äther wurden in einem 2-l-Zweihalskolben mit Anschütz-Aufsatz, Rührer und Rückflußkühler 8 Stdn. auf dem Wasserbad gekocht. Zur Einleitung der Grignard-Reaktion dienten 1–2 g mit 5ccm Äthylbromid in 10ccm Äther angeätzte Magnesiumspäne. Die Grignard-Lösung wurde von den ungelösten Magnesiumspänen abgegossen, auf -5° gekühlt und mit etwa 7-proz. auf -5° abgekühlter Salzsäure zersetzt. Nach Zusatz von frischem Äther wurde

²²⁾ R. F. WEINLAND und G. BAIER, Ber. dtsh. chem. Ges. **53**, 685 [1920].

²³⁾ E. BAYER und K.-H. REUTHER, Chem. Ber. **89**, 2541 [1956].

*) Die Auswertung erfolgte mit einem ZEISSschen Photometer.

im Scheidetrichter mehrmals mit Wasser gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers verblieben 459 g Rohoctadecan, d. s. 90% d. Th., Schmp. 23–25°, n_D^{20} 1.4350, Chlorgehalt 0.0%. Das Produkt siedete von 132–145°/1–2 Torr. Schmp. 26.8 bis 27°, n_D^{20} 1.4318, Bromzahl 4.1–5. Durch Hydrierung unter Normaldruck über einen Nickelkatalysator bei 120–130° wurde ein völlig gesättigtes Produkt erhalten. Schmp. 27.2–27.5°, n_D^{20} 1.4315, Bromzahl 0.0.

Ursprüngliche Versuche, das *n*-Octadecylchlorid durch katalytische Dehydrochlorierung bei 280–300° über Aluminiumoxyd in Octadecen überzuführen und dieses durch katalytische Hydrierung zu Octadecan abzusättigen, ergaben ein Endprodukt mit einem um etwa 10° tieferen Schmelzpunkt. Beim Umkristallisieren aus Heptan bzw. Methanol-Propanolgemischen oder bei der Reinigung über das Harnstoff-Addukt konnte nur eine Verbesserung des Schmelzpunktes um 5–6° erzielt werden. Infrarotaufnahmen zeigten das Vorhandensein geringer Mengen verzweigter Paraffinkohlenwasserstoffe.

Nitrierung des n-Octadecans

*I. Nach KONOWALOFF*¹⁰⁾: In 5 Bombenrohren wurden jeweils 39 g *n*-Octadecan und 72 g 13-proz. Salpetersäure eingefüllt und diese 6 Stdn. auf 130° erhitzt. Um eine gleichförmige Erwärmung der Rohre zu gewährleisten, wurden die eisernen Mantelrohre mit einem elektrisch beheizten Ölbad erhitzt. Der Ofen wurde während der ganzen Reaktionszeit in Schaukelbewegung gehalten, um eine innige Durchmischung des Octadecans mit der Salpetersäure zu erreichen.

*II. Nach GRUNDMANN*⁴⁾: In 250 g *n*-Octadecan wurden bei 185° 107 g 64-proz. Salpetersäure eingegast, die vor der Verwendung durch eine Glasfritte G-4 filtriert worden war. Insgesamt wurden 1000 g Octadecan auf diese Weise nitriert.

*III. Nach GEISELER*¹⁶⁾: Zu 780 g *n*-Octadecan wurden 140 g Distickstofftetroxyd vom Sdp. 21–22° gegeben und die Lösung unter einem Stickstoffdruck von 50at durch ein auf 180° erhitztes V2A-Stahlrohr von 1 m Länge und 5 mm l. W. geleitet. In der Minute wurden kontinuierlich etwa 20 ccm aus dem Entspannungsventil entnommen, was einer Verweilzeit des Reaktionsproduktes von 1 Min. entspricht. Die Temperatur des Reaktionsrohres ließ sich mittels Hochdruckdampfes auf $\pm 3^\circ$ genau halten. Es wurden insgesamt 900 ccm eines hellgelben Öles erhalten.

Die Aufarbeitung der Nitrierungsprodukte geschah in allen Fällen gleich und folgendermaßen: 200 g Reaktionsprodukt wurden mit 100 ccm Petroläther verdünnt und mit 600 ccm einer wäbr.-methanol. Kalilauge (300 ccm Wasser, 300 ccm Methanol und 45 g KOH) 3 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Die obere Schicht, bestehend aus in Petroläther gelösten Neutralölen (Octadecan, Alkohole und Ketone), wurde von der unteren tiefroten wäbr.-alkoholischen Lösung der Mono- und Dinitroverbindungen sowie der Fettsäuren abgetrennt. Diese Schicht wurde zweimal mit je 100 ccm Petroläther extrahiert. Die Petrolätherschichten wurden vereinigt und vom Lösungsmittel befreit.

Die rote methanolisch-wäßrige Schicht wurde 3 Stdn. bei Raumtemperatur mit Kohlendioxyd begast, die ausgeschiedenen Nitroverbindungen in Petroläther aufgenommen und nach Abdestillieren des Petroläthers die Mononitrooctadecane durch Destillation i. Hochvak. abgetrennt (vgl. Tab. 1). Durch Ansäuern der hydrogencarbonatalkalischen Lösung schieden sich die Fett- und Nitrofettsäuren aus (z. B. S. Z. 110–116, $N\%$ = 4.73).

Oxydation der Mononitrooctadecane mit Kaliumpermanganatlösung: 5.8 g (0.02 Mole) Mononitrooctadecan wurden in 50 ccm wäbr.-methanol. Kalilauge (300 ccm Wasser, 300 ccm Methanol, 45 g KOH) gelöst und durch Zugabe von 280 ccm 1.5-proz. wäbr. Kaliumpermanganatlösung unter leichtem Erwärmen oxydiert. Das gebildete Octadecanon wurde in Petrol-

äther aufgenommen, die Lösung mit Calciumchlorid getrocknet und der Petroläther abdestilliert. Ausb. 65–70% d.Th.

Herstellung des Semicarbazons: Zu 2.68 g (0.01 Mol) der so hergestellten *Octadecanone* wurde eine Lösung von 1.12 g *Semicarbazid-hydrochlorid* und 1.36 g Natriumacetat in soviel Wasser und Alkohol zugegeben, daß in der Hitze gerade Lösung eintrat. Die Mischung wurde hierauf 10 Min. geschüttelt, die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt, getrocknet und danach aus Chloroform umkristallisiert (vgl. Tab. 2).

Oxydation der Mononitrooctadecane mit Ozon: 30 g (0.1 Mol) *Mononitrooctadecan* wurden in einem Gemisch von 75ccm 15-proz. Kalilauge und 45ccm Methanol gelöst und bei -5° ozonisiert. Aus einer nach dem Ozonisierungsgefäß geschalteten Kaliumjodidlösung schied sich erst nach völliger Umsetzung der Nitroverbindung Jod aus.

Das Keton wurde in 200ccm Petroläther aufgenommen, zweimal mit je 30ccm schwefliger Säure geschüttelt und zweimal mit je 50ccm Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit Calciumchlorid wurde der Petroläther abdestilliert. Ausb. 25.5–26 g, d.s. 95–97% d.Th. Das so erhaltene Octadecanongemisch ging bei der Destillation bei 0.01 Torr praktisch ohne Vorlauf bei $117-120^{\circ}$ über (vgl. Tab. 3).

BAEYER-VILLIGER-Abbau der Octadecanone: 26.8 g (0.1 Mol) *Octadecanon* wurden mit 250ccm einer 0.5*m* Benzopersäurelösung²²⁾ in Chloroform versetzt und die Mischung 10 Tage im Dunkeln bei Raumtemperatur aufbewahrt. Hieraus wurden der Lösung in einem Scheidetrichter durch Schütteln mit 250ccm 1*n* KOH die Säuren entzogen. Die Chloroformschicht wurde dann zweimal mit je 200ccm Wasser gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Das nach dem Abdestillieren des Chloroforms zurückbleibende Estergemisch wurde ohne Destillation gleich auf Hydroxamsäuren weiterverarbeitet; Esterausbeute 23–25 g, d.s. 80–85% d.Th.

Herstellung der Hydroxamsäuren^{18,20)}: Zu 120ccm einer 5-proz. Lösung von *Hydroxylamin-hydrochlorid* in Methanol wurden 25.4ccm 12.5-proz. methanolische Natronlauge gegeben und das ausgeschiedene Natriumchlorid abgesaugt. 25ccm dieser methanol. Hydroxylaminlösung wurden mit 1ccm des Estergemisches versetzt, $\frac{1}{4}$ Sde. stehengelassen und darauf $\frac{1}{4}$ Sde. auf dem Wasserbad gekocht. Nach dem Abkühlen wurden 0.008ccm Eisessig zugesetzt und die so erhaltene Hydroxamsäurelösung papierchromatographisch untersucht.

Herstellung der Testsubstanzen: Je 25 g sorgfältig fraktionierte Essigsäure, Valeriansäure, Caprylsäure und Pelargonsäure wurden zu 400–200ccm einer auf -20° gehaltenen etwa 4-proz. Lösung von Diazomethan in Äther vorsichtig in kleinen Anteilen zugefügt. Die Lösung wurde dann solange unter Rückfluß gekocht, bis sie farblos war. Die Methylester wurden über eine kleine Kolonne destilliert.

Methylester der	Sdp. ₇₆₀	n_D^{20}
Essigsäure	57 – 57.5°	1.3610
Valeriansäure	127.5 – 128°	1.3980
Caprylsäure	193 – 195°	1.4172
Pelargonsäure	212 – 215°	1.4210

Die so hergestellten Ester wurden dann je nach Bedarf auf die beschriebene Weise in die Hydroxamsäuren übergeführt und als Testsubstanzen bei der Chromatographie verwendet.

Papierchromatographische Trennung der Hydroxamsäuren^{18,20)}: Die Trennung der Hydroxamsäuren der Kettenlänge C_2-C_5 mit *n*-Octanol/Ameisensäure/Wasser-Gemisch (3:1:3 Vol.) wurde absteigend, die der Hydroxamsäuren von C_5-C_9 mit Benzol/Ameisensäure/Wasser-Gemisch (1:1:1 Vol.) aufsteigend durchgeführt. Zur Herstellung der Laufmittel wurden die einzelnen Flüssigkeiten im angegebenen Verhältnis miteinander gemischt und die untere wäßrige Phase von der oberen organischen Phase abgetrennt. Die organische Phase wurde als

Laufmittel verwendet, die wäßrige Phase in den Chromatographietank zur Befeuchtung der Atmosphäre eingefüllt. Beim Arbeiten mit Benzol als Laufmittel wurde, um eine ausreichende Befeuchtung zu gewährleisten, der Tank innen noch mit Filterpapier ausgekleidet, in dem sich die unten eingefüllte wäßrige Phase emporsaugen konnte. 20–30 cm der nach der obigen Vorschrift hergestellten Hydroxamsäurelösung wurden mit einer Blutzuckerpipette (Ablesegenauigkeit ± 0.5 mm) 6 cm vom Rande des 4 cm breiten Papierstreifens (S & S 2043 b) entfernt auf dem markierten Startpunkt aufgebracht. Die Papierstreifen wurden zunächst 15–20 Stdn. im Chromatographietank mit den Lösungsmitteldämpfen gesättigt, und anschließend wurde auf- bzw. absteigend chromatographiert. Die Laufzeit der Chromatogramme betrug 16–18 Stdn., die Laufstrecken 30–40 cm. Nach Beendigung des Chromatogrammes wurde die Lösungsmittelfront markiert, 30 Min. bei Raumtemperatur getrocknet und mit einer 5-proz. Lösung von Eisen(III)-chlorid in schwach salzsaurem Alkohol besprüht. Die Hydroxamsäuren wurden dann in Form violetter Eisenkomplexe auf gelbem Grund sichtbar.

WALTHER AWE, HEINRICH WICHMANN und REIMAR BUERHOP

HYDRIERUNGEN VON C=C-DOPPELBINDUNGEN IN BERBERIN- UND ANDEREN ISOCHINOLIN-BASEN MIT NATRIUMBORANAT UND LITHIUMBORANAT¹⁾

Aus dem Institut für Angewandte Pharmazie der Technischen Hochschule Braunschweig
(Eingegangen am 18. Juni 1957)

Mit Natriumboranat im Überschuß ist es möglich, außer der den quartären Charakter bedingenden N(8)=C(9)-Bindung auch die C(16)=C(17)-Doppelbindung im Pyridinring des quartären Berberins und in quartären sowie gewissen tertiären Berberin-Abkömmlingen, ebenso auch bei Isochinolinderivaten ähnlicher Konstitution zu hydrieren. Im Gegensatz hierzu ist mit Lithiumalanat eine Hydrierung beider Doppelbindungen in den Dehydroberbin-Derivaten und analogen Verbindungen unter den bislang bekannten Versuchsbedingungen nicht zu erreichen.

S. BOSE²⁾ berichtet, daß Natriumboranat die quartären Berberiniumsalze (I) in gleicher Weise zum Desoxyberberin³⁾ (II) zu reduzieren vermag, wie dies H. SCHMID und P. KARRER⁴⁾ mit Lithiumalanat erreichten. Unsere Versuche mit Natrium- und Lithiumborhydrid an dehydrierten Berbin-³⁾ und ähnlichen Verbindungen zeigen eine über die von Bose ausgeführten Versuche hinausgehende Reduktionswirkung. Damit ergibt sich zugleich ein Beitrag zum unterschiedlichen Verhalten von Lithium-

¹⁾ XII. Mitt. über Derivate des Berberins; XI. Mitt.: W. AWE und O. HERTEL, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. **288**, 516 [1955].

²⁾ J. Indian chem. Soc. **32**, 450 [1955]; diese Arbeit gelangte erst jetzt zu unserer Kenntnis.

³⁾ Bezeichng. n. Beilstein, Handb. d. org. Chem., 4. Aufl., Bd. XX, S. 480, Bd. XXI, 1. Erg., S. 260. — Bose bezeichnet das 9-Desoxyberberin der älteren Literatur entsprechend als Dihydro-anhydroberberin.

⁴⁾ Helv. chim. Acta **32**, 960 [1949]. Die Arbeit von SCHMID und KARRER wird von BOSE nicht erwähnt.