

Chemie und Technologie der Nitroalkane*)

Von Dr. O. von SCHICKH, Ludwigshafen

Aus dem Z.K.-Laboratorium Z der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik Ludwigshafen a. Rhein

Nitroalkane können seit einigen Jahren bequem technisch hergestellt werden und haben damit an Bedeutung gewonnen. Die Darstellung, Reinigung, Eigenschaften und Anwendung der Nitroalkane, Nitroalkene, ihrer Derivate und wichtigsten Umsetzungsprodukte werden mitgeteilt.

Ältere Methoden zur Darstellung von Nitroalkanen
Die technische Darstellung von Nitroalkanen
Derivate der Nitroalkane

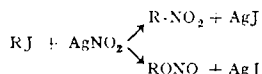
Nitroolefine, Anlagerungsprodukte und Derivate

Die Anwendung der Nitroalkane und ihrer Derivate

Die Nitroalkane, die in den 70er und 80er Jahren des vergangenen Jahrhunderts insbes. von V. Meyer intensiv bearbeitet wurden, haben lange Zeit ein Dornröschen Dasein unter den aliphatischen Verbindungen geführt. Durch die Arbeiten von Hass und Mitarbeitern, die eine billige und technische Darstellungsweise der niederen Nitroalkane aufzeigten, hat dieses Arbeitsgebiet seit 1936 neuerlich an Interesse gewonnen. Fast gleichzeitig mit den Arbeiten von Hass wurden ähnliche Versuche in der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik aufgenommen. Die vorliegende Arbeit soll ohne auf Vollständigkeit Wert zu legen, insbes. die neuere Entwicklung des Nitroalkangebietes umfassen und da wieder hauptsächlich den technisch interessanten Teilgebieten Rechnung tragen.

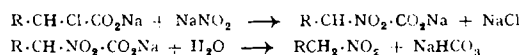
Ältere Methoden zur Darstellung von Nitroalkanen

Das erste beschriebene Nitroalkan ist m. W. das 1.2-Dinitroäthan, das A. Semenov 1864¹⁾ durch Umsetzung von Äthylen mit offenbar reinem Stickstofftetroxyd erhalten hat. 1872 wurden zwei Methoden zur Darstellung von Nitroalkanen beschrieben: Die von V. Meyer und O. Stüber²⁾, die in der Umsetzung von Alkyljodiden mit Silbernitrit besteht, wobei neben den Nitroverbindungen auch die Alkylnitrite entstehen, die durch die bedeutende Siedepunktsdifferenz leicht zu trennen sind.



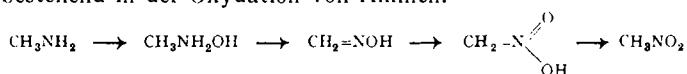
Diese Methode ermöglicht die Herstellung fast aller denkbaren Nitro-Verbindungen.

Zum anderen die Methode von *H. Kolbe*³⁾, die auf der Umsetzung von α -halogenfettsauren Salzen mit Natriumnitrit beruht.



Man kann so Nitroalkane je nach Arbeitsweise mit 55–70% Ausbeute erhalten.

Neben weniger wichtigen Darstellungsmethoden sei abschließend noch die interessante Methode von *Bamberger*⁴⁾ erwähnt, bestehend in der Oxydation von Aminen.



Der nächste Schritt in der Entwicklung der Nitroalkane ist die Nitrierung in flüssiger Phase. 1880 wurde von *F. Beil-*

*) Nach Vorträgen in Wien, Linz, Innsbruck und Mainz.

¹⁾ Jbr. d. Chemie 1864, 480; Z. Chem. Pharm. 7, 129 [1864].

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 5, 203, 399 [1872]; Liebigs Ann. Chem. 171, 1 [1874]; 175, 88 [1875]; 180, 111 [1876].

³) J. prakt. Chem. 5, 427 [1872].

⁴⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 4293 [1902].

stein und A. Kúrbatov⁶⁾, später von M. Konowalow⁷⁾, W. Markownikow⁷⁾, R. A. Worstall und Mitarbeitern⁸⁾ Petroleumfraktionen mit 5 und mehr Kohlenstoffatomen mit verdünnter Salpetersäure umgesetzt und dabei eine Reihe nitrierter Kohlenwasserstoffe erhalten. Die niedrigeren Paraffine von C₁-C₄ konnten nicht nitriert werden. Es wurde festgestellt, daß bei dieser Nitrierung die tertiären Kohlenstoffatome, ferner durch Substituenten, wie Chlor, aktivierte Kohlenstoffatome leichter reagieren wie andere. Eine interessante Ausbildung dieser Verfahren brachte 1943 C. Grundmann⁹⁾, indem er in auf 140–210° erhitzte Alkane mit 10 und mehr Kohlenstoffatomen Salpetersäuredampf einleitete. Durch Einhaltung bestimmter Säure-Kohlenwasserstoff-Verhältnisse erhielt er bis zu 60% Nitroalkane und davon wieder den größten Teil als Mononitroparaffine. Die ursprüngliche Annahme, daß dabei vorwiegend in 2-Stellung nitrierte Alkane entstehen, wurde von Asinger und Grundmann¹⁰⁾ richtiggestellt. Die Nitrierung erfolgt bei geradkettigen Alkanen in statistischer Weise an allen Kohlenstoffatomen ohne Bevorzugung eines bestimmten. Zur Reindarstellung trennt man die erhaltenen Reaktionsmischungen, wäscht mit Soda-Lösung die durch Oxydation gebildeten Fettsäuren heraus und löst die Nitroalkane mit Kalilauge, da die Natriumsalze schwer löslich sind, säuert vorsichtig an und gewinnt nun die Mononitroalkane durch Destillation in gutem Vakuum. Es bilden sich bei dieser Arbeitsweise häufig unangenehme Emulsionen, so daß es einen großen Vorteil bietet, nach einer von uns entwickelten Methode¹¹⁾ zu arbeiten, die darin besteht, daß man die gesamten polaren Reaktionsprodukte mit selektiven Lösungsmitteln wie Methanol, Nitromethan oder SO₂ herauslöst, die unveränderten Alkane in den Kreislauf zurückführt und die Nitro-Produkte nach der oben angegebenen Methode isoliert und reinigt.

Einen gewissen Abschluß der Nitrierung in flüssiger Phase bedeuten die Arbeiten über die Umsetzung von Olefinen in flüssigem Stickstoffdioxyd. Wie einleitend bemerkt, ist durch dieses Verfahren von *Semenow* das erste Nitroalkan, nämlich 1,2-Dinitroäthan, erhalten worden. Später hat *H. Wieland*¹²⁾ die Einwirkung von konz. Salpetersäure auf ungesättigte

⁵⁾ Ebenda 13, 2028 [1880].

6) J. russ. physik.-chem. Ges. 24, 389, 472 [1893]; Ber. dtsch. chem. Ges. 25, R 108 [1892]; 26, R. 878 [1893]; 27, R 468 [1894]; 28, 1852 [1895]; C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 114, 26 [1892]; J. russ. physik.-chem. Ges. 37, 1119 [1906]; (Chem. Zbl. 1906, I, 737); 38, 109 [1906]; (Chem. Zbl. 1906, II, 312); 38, 124 [1906]; (Chem. Zbl. 1906, II, 313); Ber. dtsch. chem. Ges. 29, 2199 [1896].

7) J. russ. physik.-chem. Ges. 31, 47 [1898]; (Chem. Zbl. 1899, I, 1065); 31, 530 [1898] (Chem. Zbl. 1899, II, 473); Ber. dtsch. chem. Ges. 32, 1441, 1445 [1899]; 35, 1584 [1902].

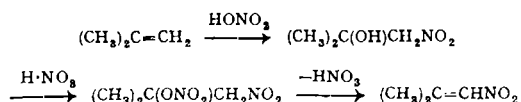
⁸) Amer. chem. J. 20, 202 [1898]; 21, 210, 218 [1899]; 22, 164 [1900].

⁹) Diese Ztschr. 56, 159 [1943]

¹⁰⁾ Ebenda 56, 323 [1943]; Ber. dtsh. chem. Ges. 77, 73 [1944]

¹²) Ber. dtsch. chem. Ges. 53, 201 [1920]; 54, 1770 [1921].

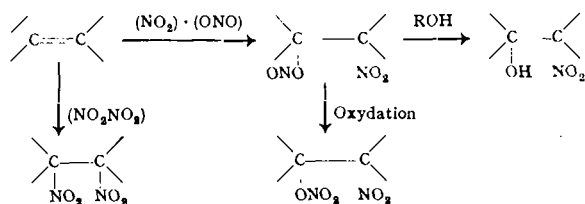
Verbindungen studiert und festgestellt, daß sich Salpetersäure, wie folgt an die doppelte Bindung addiert:



Aber diese Arbeiten haben zu keinen ergiebigen präparativen Methoden zur Darstellung von Dinitroalkanen geführt.

Die technische Darstellung von Nitroalkanen

Erst die Veröffentlichungen des Forscherkreises der Imperial Chemicals Industries mit *I. D. Rose* an der Spitze¹³⁾ brachten hier einen Wandel. Die Reaktion wird so ausgeführt, daß man in absolut reines und trockenes Stickstofftetroxyd bei -10 bis $+25^\circ$ flüssige Olefine unter gutem Rühren eintropfen läßt. Äthylen reagiert verhältnismäßig langsam, aber in 10 h können 0,4 Mol Äthylen mit 1 Mol Stickstofftetroxyd umgesetzt werden. Andere Olefine reagieren rascher und setzen sich auch im Verhältnis 1:1 um. So können molare Mengen Alkylene mit Stickstofftetroxyd in 1–2 h umgesetzt werden. Oxydationsreaktionen durch freierwerdendes N_2O_3 können durch einen Überschuß von Stickstofftetroxyd oder durch Einleiten von gasförmigem Sauerstoff vermieden werden. Es gehen 2 Reaktionen nebeneinander her:



Immer aber bleiben gewisse Mengen von Nitronitriten übrig, die unbeständig sind und zu explosiven Zersetzungen neigen. Es war für die Sicherheit der Reaktionen eine wichtige Entdeckung, daß die Nitrite leicht mit Wasser oder Alkoholen reagieren. So werden überschüssiges Stickstofftetroxyd und evtl. angewandte Lösungsmittel in dünner Schicht kontinuierlich entfernt, wobei die Reaktionsprodukte sofort in kaltes Wasser oder Methanol eingeführt werden. Die folgende Trennung der Dinitroalkane, Nitroalkohole und Nitronitrate ist verhältnismäßig einfach. Dinitroäthan oder Dinitroisobutan können aus der methanolischen Lösung ausgefroren werden, die anderen durch fraktionierte Destillation im Vakuum voneinander getrennt werden. Die Ausbeuten an isolierten Produkten betragen 65–85% der theoretischen Menge.

Wir haben bisher, wenn man von der Addition von Stickstofftetroxyd an Alkylene absieht, noch keine Methode gesehen, um Alkane unter 5 Kohlenstoffatomen technisch in ökonomischer Weise zu nitrieren. Wir hatten gewisse experimentelle Vorbereitungen getroffen, um diese außerordentlich interessante Gruppe von Verbindungen herzustellen, als uns die Nachricht erreichte, daß *H. B. Hass* und seine Mitarbeiter an der Purdue University¹⁴⁾ durch Umsetzung von Alkanen mit 50–70proz. Salpetersäure bei 400 bis 450° diese Reaktion zu einem kontinuierlichen Verfahren ausgestaltet hatten. Sie wurde seit 1936 in verschiedenen Veröffentlichungen beschrieben und durch eine große Anzahl Patente abgedeckt. Es ist offenbar, daß in all den Fällen, wo man in flüssiger Phase evtl. unter Druck arbeiten kann, geringere Wärmemengen aufgewandt werden müssen, da ja die Verdampfung wegfällt. Daher sind solche Prozesse ökonomischer und wurden von uns z. B. für die Nitrierung von Cyclohexan zu Nitrocyclohexan und von Toluol zu ω -Nitrotoluol angewandt^{15a)}.

¹³⁾ N. Levy, C. W. Scaife, J. chem. Soc. [London] 1946, 1093; N. Levy, C. W. Scaife u. A. E. W. Smith, ebenda 1946, 1096; N. Levy u. C. W. Scaife, ebenda 1946, 1100; N. Levy, C. W. Scaife u. A. E. Wilder-Smith, ebenda 1948, 52; A. Buldock, N. Levy u. C. W. Scaife, ebenda 1949, 2627.

^{13a)} Vgl. Ch. Grundmann u. H. Haldenwanger, diese Ztschr. 62, 556 [1950].

¹⁴⁾ H. B. Hass, E. B. Hodge, B. M. Vanaerbildt, Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 28, 339, [1936]; R. F. McCleary u. E. F. Degering, ebenda 30, 64 [1938]; H. B. Hass u. J. A. Patterson, ebenda 30, 67 [1938]; ebenda 31, 118, 648 [1939]; H. J. Hibsman E. H. Pierson u. H. B. Hass, ebenda 32, 34, 427 [1940]; Th. Boyd u. H. B. Hass, ebenda 34, 300 [1942]; H. B. Hass, H. Schechter, L. G. Alexander, D. B. Houlter, ebenda 39, 919 [1947]; H. B. Hass u. H. Schechter, ebenda 39, 817 [1947]; U.S.P. 1967667 [1934]; 2071122 [1937], 2150120 [1938], 2150123 [1938], 2153063 [1938], 2153068 [1938], 2161475 [1938], 2154774 [1938], 2206813 [1936], 2213444 [1938].

Die einfachste Anordnung einer Apparatur zur Nitrierung von niederen Alkanen, wie wir sie für unsere Laboratoriumsversuche benützt haben, zeigt Bild 1.

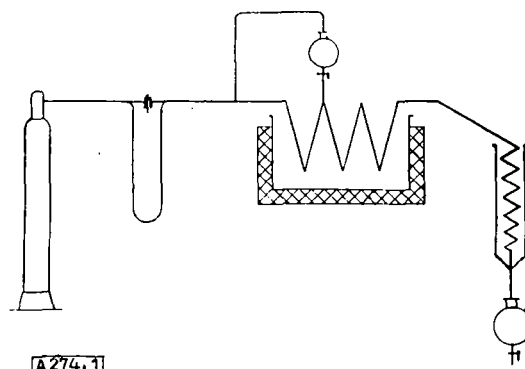


Bild 1

Das zu nitrierende Alkan wird durch eine Drossel dosiert dem Reaktionsrohr zugeführt. Aus einem Tropftrichter, der zum Druckausgleich mit dem Zuleitungsrohr verbunden ist und dessen Spitze ausgezogen wird, um ein gleichmäßiges Zuließen der Salpetersäure zu gewährleisten, wird die zur Nitrierung benötigte Salpetersäure zugeführt. Am Ende der Schlange werden die Gase abgekühlt und die flüssigen Produkte in einen Scheidetrichter abgeschieden. Durch eine Öffnung im Scheidetrichter werden die Gase abgeführt und können durch verschiedene Kältefallen kondensiert werden, so daß die gesamten Reaktionsprodukte der Untersuchung zugeführt werden können.

In dieser Apparatur wurden Methan, Äthan, Propan, Butan, Isobutan und Cyclohexan nitriert und dabei Umsätze von 13% für Methan, 30% für Äthan und 40–45% für die anderen Alkane, berechnet auf die angewandte Salpetersäure erzielt, was mit den von *Hass* angegebenen Umsätzen recht gut übereinstimmt. Die Reaktionsbedingungen waren 8–10 Molekeln Gas zu 1 Molekel Salpetersäure (meist als 48proz. Salpetersäure angewandt). Diese gegenüber dem amerikanischen Verfahren etwas verdünntere Salpetersäure hat den Vorteil, äußerst billig zu sein und die große Menge von Wasserdampf schließt jedenfalls die Bildung von explosiven Reaktionsgemischen aus. Tatsächlich haben wir auch bei all unseren Versuchen niemals den geringsten Zwischenfall gehabt. Dafür muß ein Mehr an Wärme für die Verdampfung des Wassers und Aufheizung des Wasserdampfes in Kauf genommen werden. Die Reaktionstemperaturen betragen 400–450°, wobei die höchste Temperatur für Methan angewandt wird, die tieferen für länger-kettige Alkane. Weitere Studien haben gezeigt, daß speziell bei der Nitrierung von Methan die Anwendung von Druck bis etwa 10 Atmosphären eine erhebliche Steigerung der Umsätze, und zwar auf etwa 20%, berechnet auf die angewandte Salpetersäure ergibt, was mit späteren Veröffentlichungen von *Hass* in guter Übereinstimmung steht. Die Abgase enthalten außer den überschüssigen Kohlenwasserstoffen, Stickstoff, Stickstoffdioxid, Stickoxyd, etwas Kohlenoxyd und Kohlen-säure, Alkylene und gewisse Mengen von Aldehyden. Dabei ist auffällig, daß man bei der Nitrierung von Methan nur geringe Mengen Formaldehyd bekommt, bei Äthan beträchtliche Mengen Formaldehyd und bei Propan Gemische von Formaldehyd und Acetaldehyd. Ich nehme an, daß es sich dabei um eine Oxydation der primär gebildeten Alkylene handelt, die beim Äthylen zum Formaldehyd, beim Propylen zu einem Gemisch von Form- und Acetaldehyd führt.

Im weiteren Verlauf unserer Arbeiten haben wir auch die Nitrierung von Chlormethyl und Chloräthyl mit ähnlichen Umsätzen durchgeführt wie die der unsubstituierten Alkane¹⁶⁾. Dabei tritt die Nitro-Gruppe an den Kohlenstoff, der das Chlor-Atom enthält. *Hass* und Mitarbeiter¹⁶⁾ untersuchten die Nitrierung von Isobutylchlorid, wobei 1-Chlor-3-nitro-, 1-Chlor-2-nitro- und 1-Chlor-1-nitro-2-methylpropan nebeneinander entstehen. Das Auftreten von Salzsäure erschwert allerdings die Übertragungen ins Große.

Bei diesem Stand der Arbeiten wurde eine Technikumsapparatur aus V₂A-Stahl erstellt (Bild 2).

¹⁵⁾ BASF u. v. Schickh, Dtsch. P.A. I. 68342 IVd/12 o v. 19. 11. 1940.

¹⁶⁾ T. J. Olesko u. E. T. McBee, Thesis, Purdue Univ. 1939.

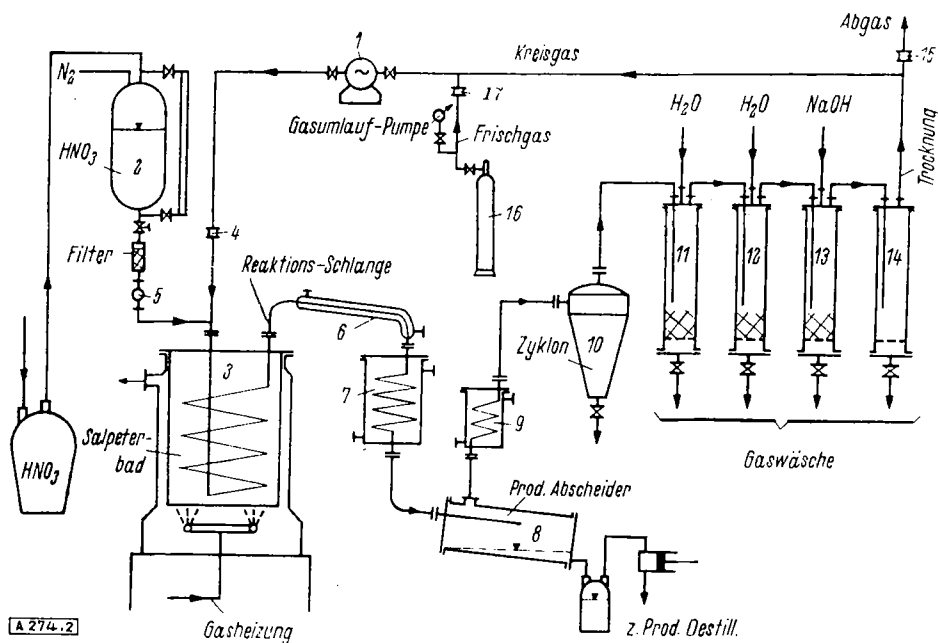


Bild 2
Nitroalkan-Versuchsanlage

Durch die Gasumlaufpumpe (1) wird das Gas der Reaktionsschlange (3) zugeführt. Aus dem Behälter (2) gelangt die Salpetersäure ebenfalls in die Reaktionsschlange. Die Messung der Gasmenge erfolgt in Drossel (4), die der Salpetersäure in Drossel (5). Die Reaktionsschlange sitzt in einem mit Gas geheizten Salpeterbad, das auf die Reaktionstemperatur erhitzt ist. In der Reaktionsschlange wird die Salpetersäure verdampft und die Dämpfe und das Alkan auf die Reaktionstemperatur gebracht. Die Gase werden nach der Reaktion in den Kühlern 6 und 7 abgekühlt, die flüssigen Reaktionsprodukte in Abscheider (8) abgeschieden und der Destillation zugeführt. Die Gase gelangen durch den Kühler (9) in den Zyklon (10), wodurch der Rest der flüssigen Produkte dem Gas entzogen wird. Das Gas wird dann in den Wäschern (11) und (12) mit Wasser gewaschen, im Waseher (13) mit Natronlauge die letzten Reste Säure entfernt und über ein Leergefäß (14) der Gasumlaufpumpe (1) wieder zugeführt. Um eine Anreicherung von Stickstoff und Stickoxyden zu vermeiden, muß über die Drossel (15) ein Teil des Gases abgeführt werden. Das in der Reaktion verbrauchte und als Abgas abgeführte Alkan wird aus der Vorratsflasche (16) über die Drossel (17) ergänzt.

Die Trennung und Reinigung der anfallenden Nitroalkane wurde in einer anschließenden kontinuierlichen Destillation aus Jenaer Glas, die in Bild 3 dargestellt ist, durchgeführt.

Das trockene Öl wird aus dem Sumpf der Kolonne (13) in ein Vorratsgefäß (15) gepumpt und über den Rotamesser (16) der Kolonne (17) zugeführt. Die Kolonne 17 wird so betrieben, daß über Kopf Nitromethan abdestilliert während sich im Sumpf die höhersiedenden Produkte sammeln. Bild 3 zeigt die Destillation des durch Nitrierung von Äthan gewonnenen Produktes und für diesen Fall befinden sich im Sumpf der Kolonne (17) Nitroäthan und gewisse Verunreinigungen. Für die Nitrierung von Propan müßte für jedes anfallende Nitro-Produkt eine weitere Kolonne nach Art der Kolonne (17) eingefügt werden, wobei über Kopf jeweils das niedersiedende Produkt übergeht während im Sumpf die höhersiedenden zurückbleiben. Schließlich wird das höchstsiedende Produkt, im Falle des Bildes 3 das Nitroäthan über ein Vorratsgefäß (18) und einen Rotamesser (19) der Kolonne (20) zugeführt, wobei reines Nitroäthan über Kopf destilliert.

Diese Technikumsapparatur, die in den Bildern 4 und 5 abgebildet ist, hatten wir 3 Jahre in Betrieb. Sie lieferte Versuchsmengen von 100 bis 300 kg Nitroalkan monatlich bei 24-stündiger Arbeitszeit pro Tag. Die Umsätze entsprachen den in der Glasapparatur erzielten.

Schließlich wurde 1942 mit der Erstellung einer größeren Versuchsanlage mit einer Leistung von einer Tagestonne, ins-

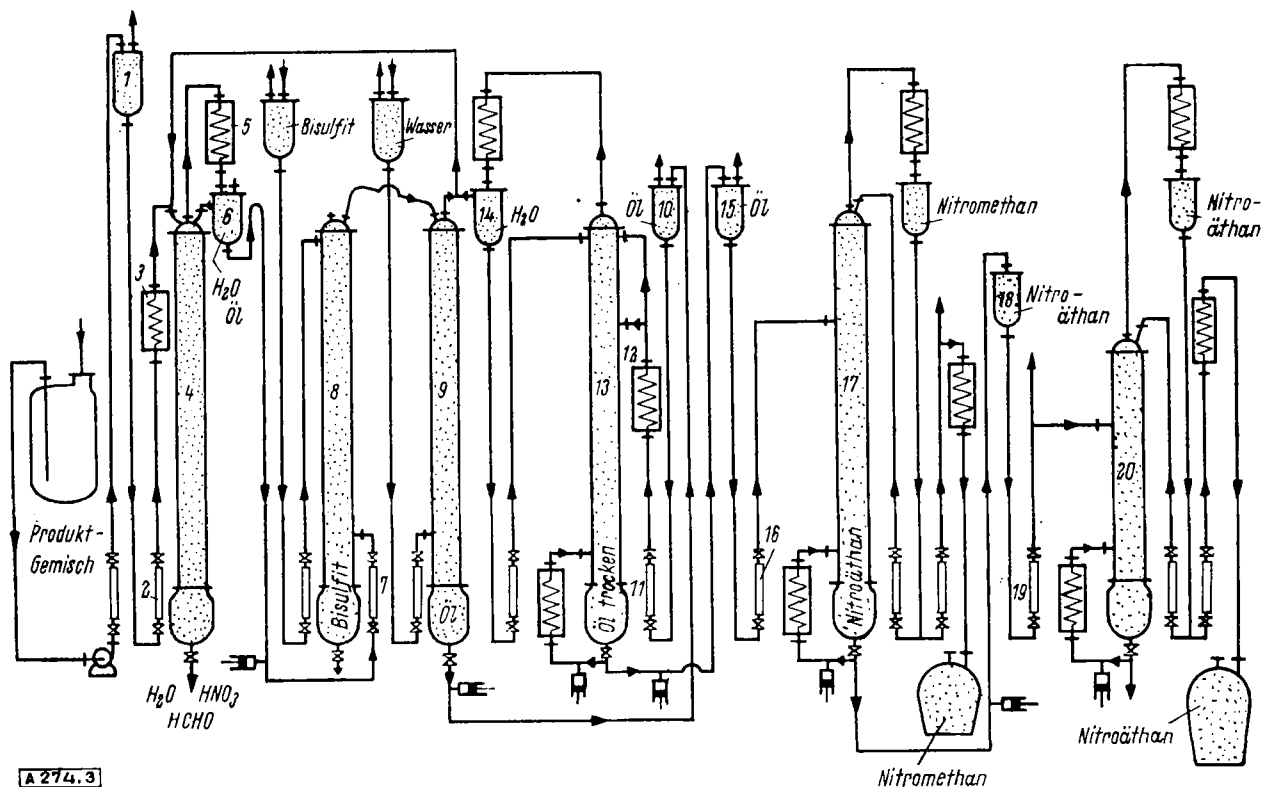


Bild 3
Nitroalkan-Destillation

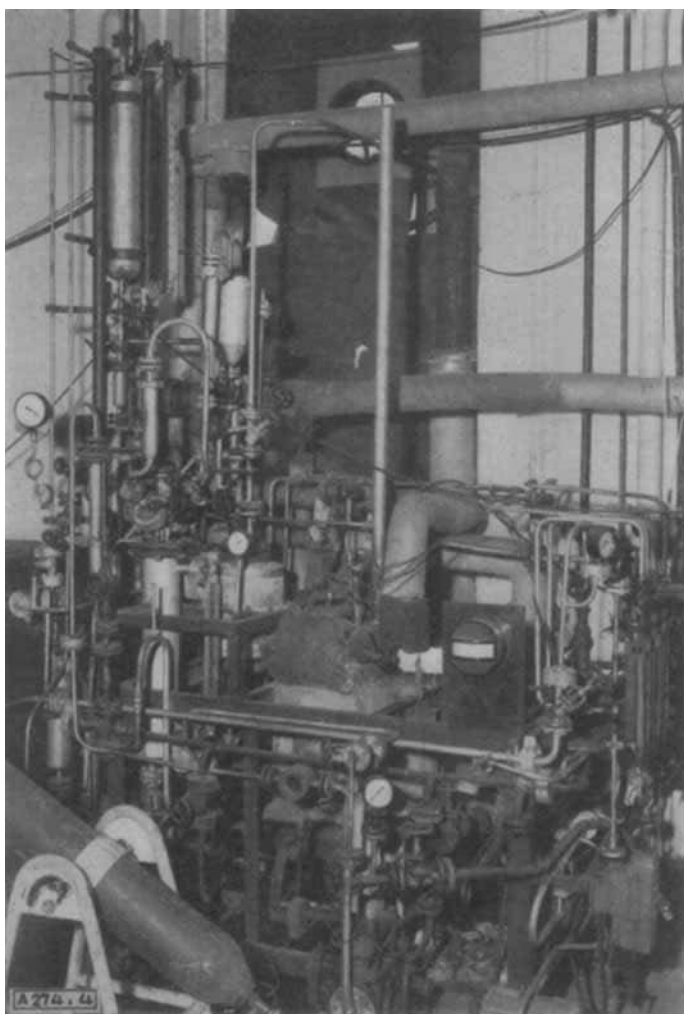


Bild 4

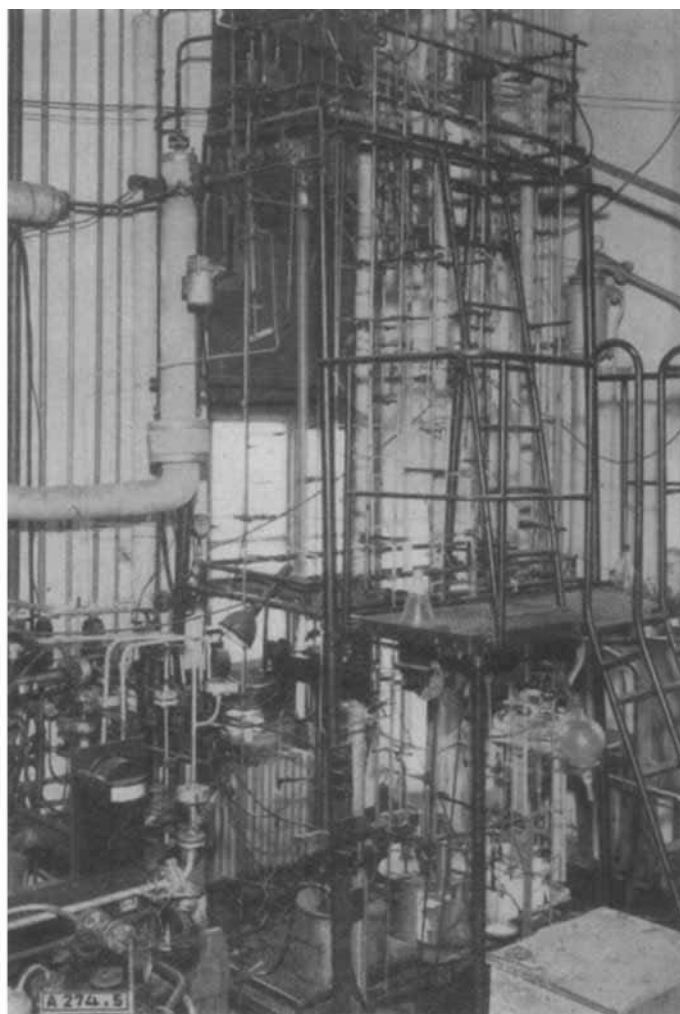


Bild 5

besondere für die Nitrierung von Äthan, begonnen. Für diese Anlage wurde ein Kreisprozeß zur Rückgewinnung des gebildeten Stickoxyds entwickelt. Das Reaktionsgas sollte in der Kälte mit Eisen(II)-sulfat-Lösung gewaschen werden und die gebildete Doppelverbindung aus Ferrosulfat und Stickoxyd in der Wärme wieder unter Abgabe des Stickoxydes gespalten werden.

Auf diese Weise hofften wir auf Grund unserer Versuchsergebnisse die Gesamtausbeute an Alkanen auf etwa 80% und die gesamte Salpetersäureausbeute auf 85% zu bringen. Diese Anlage wurde knapp vor ihrer Fertigstellung 1944 durch Bombentreffer sehr schwer beschädigt und die Reste wurden demontiert. Auch unsere Technikumsanlage wurde abgebaut und steht jetzt in Toulouse.

Aber V_2A -Stahl ist chemisch Eisen, auch wenn es durch seine Struktur gegen Salpetersäure einigermaßen beständig ist. Und Eisen katalysiert in unerwünschter Weise die Oxydation. So ist die Erfindung der Forscher der Commercial Solvents Corporation¹⁷⁾, geringe Mengen eines Gemisches von Kalium- und Natriumnitrat der Salpetersäure zuzufügen, von großer Bedeutung. Diese Nitrat-Gemische schmelzen bei der Reaktionstemperatur und werden vom Gas mitgerissen, so daß die Reaktion in einem Film von geschmolzenen Nitraten vor sich geht und die Oxydationskatalyse zurückgedrängt wird. Es wurde versucht, durch den Zusatz anderer Stoffe die Reaktion im gewünschten Sinne zu katalysieren, doch scheinen all diese Zusätze keinen Fortschritt zu bringen¹⁸⁾.

Das Verfahren wird von der Commercial Solvents Corporation seit 1940/41 im technischen Maßstab ausgeführt. Über die Größe der dortigen Anlage, die nach den uns vorliegenden Angaben Propan nitriert, ist bisher nichts bekannt geworden.

1936, also fast gleichzeitig mit Hass, veröffentlichten Urbanski und Slon¹⁹⁾ ein Verfahren zur Nitrierung von Alkanen

bei 200–250° mit Stickstofftetroxyd als Nitrierungsmittel. Während Hass und Mitarbeiter²⁰⁾ diese Reaktion wegen ihrer geringen Geschwindigkeit für technisch undurchführbar halten, hat die Forschergruppe der Imperial Chemical Industries nach Mitteilung von Levy und Rose Propan auf diese Weise bei 360° und 10 atü Druck mit gutem Erfolg nitriert. Dabei werden im erhaltenen Nitroalkan-Gemisch etwa 1% Dinitroparaffine gefunden. Ob diese Reaktion aber in Bezug auf Sicherheit den technischen Anforderungen entspricht, kann ich nicht entscheiden, denn bei allen Nitrierungen in der Gasphase werden in den Endgasen Alkylene gefunden, die mit Stickstofftetroxyd ebenso reagieren, wie wir das bei der Umsetzung von Alkylenen mit Stickstofftetroxyd in der flüssigen Phase kennengelernt haben. So berichtet Urbanski von einigen Zwischenfällen bei seinen Arbeiten^{19a)}.

Bei all diesen Reaktionen entstehen neben den Nitrierungsprodukten der angewandten Kohlenwasserstoffe diejenigen der niedrigeren Kohlenwasserstoffe, also aus Methan Nitromethan, aus Äthan Nitroäthan und Nitromethan, aus Propan 1- und 2-Nitropropan, Nitroäthan und Nitromethan usw., die durch Destillation getrennt werden müssen.

Diese Tatsachen spielen bei den Betrachtungen über den Mechanismus der Reaktion eine große Rolle. Zuerst nahm Hass an, daß dieser Abbau so verläuft, daß durch Oxydation aus den Ausgangsgasen gebildete Fettsäuren nitriert werden und unter Abspaltung von Kohlensäure in die Nitro-Verbindungen der nächst niederen Kohlenwasserstoffe übergehen, wie wir das bei der Kolbeschen Nitromethan-Synthese aus Chloressigsäure kennen. Diese Theorie wurde aber verlassen, weil sich zeigte, daß unter der Bedingung der Reaktion Fettsäuren nicht nitriert werden können. McCleary und Degering zogen zur Erklärung dieses Abbaus die Bildung freier Radikale heran. Aber auch

¹⁷⁾ U.S.P. 2236905 [1941], 2236906 [1941], 2260258 [1941].

¹⁸⁾ B. P. 575733; 576126; 578044; 586203.

¹⁹⁾ Roznicki Chem. 16, 466 [1936], 17, 161 [1937]. C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 203, 620 [1936], 204, 370 [1937].

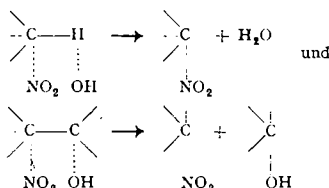
^{19a)} Vgl. Ch. Grundmann u. H. Haldenwanger, l. c.; F. Raschig, diese Ztschr. 35, 117 [1922].

²⁰⁾ H. B. Hass, J. Dorsky u. E. B. Hodge, Ind. Engng. Chem. Ind. Edit. 33, 1138 [1941].

Eigenschaften	Nitro-Methan	Nitro-äthan	1-Nitro-Propan	2-Nitro-Propan	1-Nitro-Butan	2-Nitro-Butan	1-Nitro-2-Methyl-propan	Tert. Nitro-Butan	1-Chlor-1-Nitro-Methan	1-Chlor-1-Nitro-Äthan
Mol.-Gew.	61.042	75.068	89.094	89.094	103	103	103	103	95.5	109.5
Spez. Dichte 20°C/20°C ..	1.139	1.052	1.003	0.992		D° 0.9877	D° 0.9870		D° 1.466	D° 1.247
Kp °C	101	114	132	120	152-153	139-140	137-140	126-126.5 F 24°	122-123	134-125
Flammpunkt	95	82	193	75						
Farbe	wasserklar	wasserklar	wasserklar	wasserklar	wasserklar	wasserklar	wasserklar	wasserklar	wasserklar	wasserklar
Refraktionsindex 20° C	1.3817	1.3917	1.4015	1.3941		1.4057				
Löslichkeit in H ₂ O cm ³ /100 cm ³ 20° C	9.5	4.5	1.4	1.7					3.5	
Löslichkeit v. H ₂ O im Produkt	2.2	0.9	0.5	0.6						
Dampfdruck 20° mm Hg	27.8	15.6	7.5	12.9	2.5	5.0				

Tab. 1. Nitroalkane

diese Erklärung kann nicht restlos befriedigen, da sich bei 420° die niederen Kohlenwasserstoffe gerade erst meßbar isomerisieren. Allerdings könnte man nach Rize Hydroxyl-Gruppen für eine Katalysierung der Entstehung freier Radikale heranziehen. Aber die verschiedenen Reaktionsprodukte, die bereits bei der Nitrierung von Isobutyrylchlorid erwähnt wurden, wobei neben den chlorierten Produkten nur Nitromethan gefunden wurde, spricht gegen die Annahme von freien Radikalen. So kommen Hass und Mitarbeiter schließlich zu der Annahme, daß sich zwischen Salpetersäure und Alkanen Anlagerungsverbindungen bilden, die dann unter Spaltung einer C-C-Bindung einen Abbau des Kohlenwasserstoffes herbeiführen:



Wie man sieht, ist also der Reaktionsmechanismus noch nicht geklärt.

Über die physikalischen Konstanten der dargestellten Nitrokohlenwasserstoffe orientiert Tabelle 1.

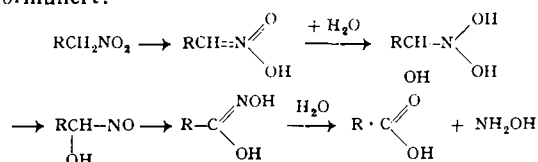
Die Nitroalkane haben erhebliches Lösungsvermögen für zahlreiche Substanzen und sind im allgemeinen sehr beständig. Nur Nitromethan kann unter dem Fallhammer zur Detonation gebracht werden und zersetzt sich beim Erhitzen im geschlossenen Gefäß über 200° explosionsartig²¹⁾. Die Toxizität der Nitroalkane ist gering und dürfte etwa in derselben Größenordnung liegen wie die von Kohlenwasserstoffen vom gleichen Siedepunkt.

Die Struktur der Nitroparaffine und ihre optischen Eigenschaften sollen hier aus Raumgründen unerörtert bleiben.

Habe ich bisher die Herstellung und Eigenschaften der Nitroalkane behandelt, so komme ich jetzt zur Besprechung der wichtigsten Derivate.

Derivate der Nitroalkane

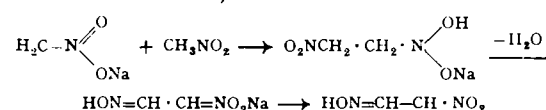
Besonderes Interesse beansprucht die von V. Meyer²²⁾ aufgefundene Umsetzung primärer Nitroalkane mit Mineralsäuren. Nenitzescu²³⁾ hat den Ablauf der Reaktion wie folgt formuliert:



Wenn man nach Hass und Mitarbeitern²⁴⁾ die Reaktion in 85proz. Schwefelsäure vornimmt, erhält man Hydroxylamin-

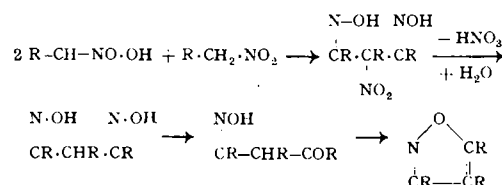
salze in ausgezeichneter Ausbeute. Sekundäre und tertiäre Nitroalkane werden unter den gleichen Bedingungen zersetzt.

Über die Umwandlung der Nitroalkane durch Einwirkung von Alkalien werde ich später im Zusammenhang berichten. Hier nur drei Reaktionen. Nitromethan bildet mit starken Alkalien Methazonsäure²⁵⁾.

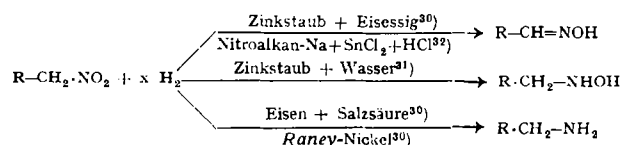


Wenn man die stark alkalischen Lösungen der Methazonsäure kurz zum Sieden erhitzt, tritt eine Umlagerung ein zum nitroessigsäuren Natrium²⁶⁾.

Dunstan und Mitarbeiter²⁷⁾ haben gefunden, daß organische Basen aus Nitroalkanen mit Ausnahme von Nitromethan, das ja Methazonsäure bildet, Trialkylisoxazole bilden. Lippincott²⁸⁾ konnte zeigen, daß diese Reaktion über die β-Dioxime verläuft.



Die Reduktion der Nitroalkane²⁹⁾ führt je nach den gewählten Bedingungen zu allen möglichen Zwischenprodukten, so zu den Oximen, den N-Alkylhydroxylaminen und den Alkylaminen und ist damit das Gegenstück zu der erwähnten Darstellung der Nitroalkane durch Oxydation von Aminen.



Preibisch³³⁾ hat 1873 durch Einwirkung von Calciumhypochlorit-Lösung auf Nitromethan das Chlorpikrin – Trichlornitromethan – erstmalig hergestellt, eine Substanz, die aus vielen organischen Verbindungen bei der Behandlung mit Königswasser entsteht.

Die Einwirkung von Alkali- oder Erdalkali-hypochloriten auf die Nitroalkane ist bei der Chlorierung die Methode der Wahl. Dabei werden je nach Menge und Art der Einwirkung nacheinander die Wasserstoffe an dem die Nitro-Gruppe tragenden

²⁵⁾ W. Steinkopf u. L. Bohrmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 1044 [1908].

²⁶⁾ W. Steinkopf, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 2026, 3925 [1909]; Liebigs Ann. Chem. 434, 21 [1923]; A. Feuer, H. B. Hass, K. S. Warren, J. Amer. Chem. Soc. 71, 3078 [1949].

²⁷⁾ J. chem. Soc. [London] 69, 410 [1891], 77, 1262 [1900].

²⁸⁾ J. Amer. Chem. Soc. 62, 2604 [1940].

²⁹⁾ Zusammenfassung: H. B. Hass u. E. Riley, Chem. Rev. 32, 373 [1943].

³⁰⁾ K. Johnson u. E. F. Degering, J. Amer. Chem. Soc. 61, 3194 [1939], U.S.P. 2174498 [1939].

³¹⁾ E. Beckmann, Liebigs Ann. Chem. 365, 205 [1909]; W. R. Dunstan u. E. Goulding, J. chem. Soc. [London] 77, 1262 [1900]; W. Charlton u. J. Kenner, ebenda 1932, 750.

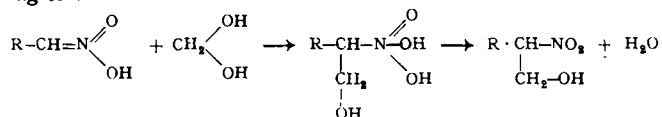
³²⁾ J. v. Braun u. E. Danziger, Ber. dtsch. chem. Ges. 46, 103 [1913].

³³⁾ J. prakt. Chem. (2) 8, 309 [1873]; U.S.P. 1996388, 2181411.

Kohlenstoffatom durch Chlor ersetzt. Auch die entsprechenden Brom- und Jod-Verbindungen sind beschrieben. Über ihre Reaktionen ist wenig bekannt. Zu erwähnen ist nur die Umsetzung solcher Chlornitro-Verbindungen mit den Natriumacitro-Verbindungen zu 1,2-Dinitroparaffinen, Umsetzungen, die von *Seigle* und *Hass*³⁴⁾ beschrieben worden sind.

*Viktor Meyer*³⁵⁾ hat auch die Reaktion der Nitroalkane mit Phenylidiazoniumsalzen entdeckt. Dabei können alle Wasserstoffe des die Nitro-Gruppe tragenden Kohlenstoffes durch die Azo-Gruppe ersetzt werden, d. h. tertiäre Nitro-Verbindungen reagieren nicht³⁶⁾.

Weit wichtiger ist die Reaktion von primären und sekundären Nitroalkanen mit Aldehyden, die *Henry* 1895 entdeckt hat³⁷⁾. Unter der Einwirkung basischer Reagentien wie Alkalicarbonat, Alkalibicarbonat oder organischen Basen bildet sich die Acif-Form der Nitroalkane, die mit der Hydratform der Aldehyde reagiert.

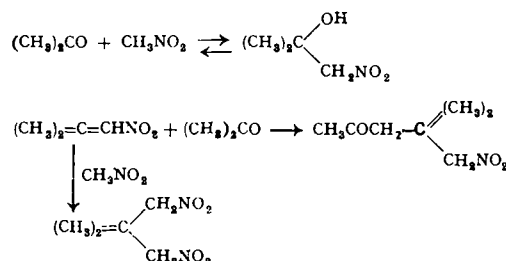


Formaldehyd kann alle Wasserstoffe an dem durch die Nitro-Gruppe aktivierten Kohlenstoff ersetzen, während im allgem. die höheren Aldehyde nur einmal mit Nitro-Verbindungen reagieren. Als Nebenprodukt wurde von *Buckley* und *Charlish*³⁸⁾ das 3-Nitropentan-2,4-diol, das aus 1 Mol Nitromethan und 2 Mol Acetaldehyd entsteht, isoliert. Die Tabelle 2 zeigt eine Reihe von Nitroalkoholen, die wir in der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., synthetisiert haben.

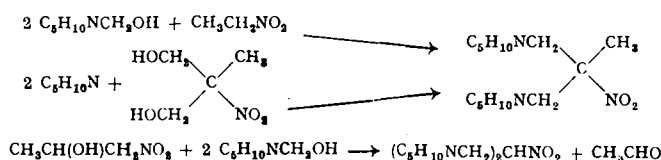
Mit aromatischen Aldehyden reagieren die Nitroalkane ebenso leicht. Säuert man die schwach alkalischen Reaktionslösungen

mit Mineralsäuren an, erhält man die Nitrostyrole, beim Ansäuern mit Essigsäure nach *Rosenmund*³⁹⁾ die ω -Nitroalkohole.

Erheblich langsamer verläuft die Reaktion zwischen Ketonen und Nitroalkanen, die zuerst von *Frazer* und *Cohn*⁴⁰⁾ beschrieben worden ist. Nach *Hass*⁴¹⁾ verläuft die Reaktion so, daß aus Aceton und Nitromethan zuerst Methyl-1-nitro-2-propanol gebildet wird, eine Reaktion, die wie *Lambert* und *Lowe*⁴²⁾ fanden, reversibel ist. Dadurch ist immer freies Aceton und freies Nitromethan in der Reaktionslösung, die mit dem gebildeten Nitroolefin weiter reagieren. Hier der Reaktionsverlauf:



Auch larvierter Formaldehyd reagiert mit Nitroalkanen. *Henry*⁴³⁾ beschrieb die Umsetzung von N-Oxy-methyl-piperidin mit Nitroäthan



Sowohl von *Henry* und *Buckley* und *Charlish* sind gemischte Nitroalkohole beschrieben worden, d. h. Nitroalkohole, wie etwa der aus Nitromethan und 2 Acetaldehyd und 1 Formaldehyd. Auf der anderen Seite haben wir mehrfach versucht, in wäßrigen Lösungen Nitroalkohole mit Formaldehyd weiter umzusetzen. Dabei erhielten wir häufig einen Austausch des erst kondensierten Aldehydes gegen Formaldehyd. So erhält man z. B. aus dem 2-Phenyl-1-nitro-2-äthanol mit Formaldehyd Benzaldehyd und Trimethylol-nitromethan. Daß ähnliche Reaktionen auch von anderer Seite beobachtet worden sind, zeigt die Umsetzung von N-Oxy-methyl-piperidin mit 1-Nitro-2-propanol, die oben erwähnt wurde. Diese meist unerwünschte Reaktion ist noch nicht näher untersucht, obwohl die Verdrängung eines organischen Restes durch einen anderen, unter Lösung der alten und Wiederverknüpfung einer neuen C-C-Bindung, theoretisch außerordentlich interessant ist. Ob dabei etwa der niedrigere Aldehyd den höheren verdrängt, oder ob die Reaktion dem Massenwirkungsgesetz folgt, kann vorläufig noch nicht gesagt werden.

Nitroalkohole lassen sich am besten katalytisch in Gegenwart von *Raney-Nickel* in vorzüglichen Ausbeuten in Aminoal-

			Kp		Fp
			°C	mm Hg	°C
Nitromethan	+ 3 Formaldehyd	→ Trimethylolnitromethan	—	—	158—59
	— 1 Formaldehyd	→ Nitrotrimethylenglykol	—	—	56—57
	+ Acetaldehyd	→ 1-Nitro-2-propanol	76—78	5	—
	+ Propionaldehyd	→ 1-Nitro-2-butanol	84	6	—
	+ Butyraldehyd	→ 1-Nitro-2-pentanol	87—89	4	—
	+ Heptanal	→ 1-Nitro-2-octanol	138—140	10	—
Nitroäthan	+ 1 Formaldehyd	→ 2-Nitro-1-propanol	99	10	—
	+ 2 Formaldehyd	→ 2-Methyl-propandiol-1,3	—	—	149—50
	+ Acetaldehyd	→ 2-Nitro-3-butanol	92	10	—
	+ Propionaldehyd	→ 2-Nitro-3-pentanol	77	5	—
1-Nitropropan	+ 1 Formaldehyd	→ 2-Nitro-1-butanol	105	10	—
	+ 2 Formaldehyd	→ 2-Nitro-2-äthyl-propandiol-1,3	—	—	56
2-Nitropropan	+ 1 Formaldehyd	→ 2-Nitro-2-methyl-1-propanol	—	—	89,5—90
1-Nitrobutan	+ 1 Formaldehyd	→ 2-Nitro-1-pentanol	117	10	—
1-Nitrobutan	+ 2 Formaldehyd	→ 2-Nitro-2-propyl-propandiol-1,3	—	—	81—81,5
Nitro-Isobutan	+ 1 Formaldehyd	→ 3-Methyl-2-nitro-1-butanol	111	10	—
Nitro-Isobutan	+ 2 Formaldehyd	→ 2-Nitro-2-isopropyl-propandiol-1,3	—	—	87—88
1-Nitropropanol-2	+ 2 Formaldehyd	→ 2-Nitro-2-methylol-butandiol-1,3	—	—	125—26
2-Nitro-3-Butanol	+ 1 Formaldehyd	→ 2-Nitro-2-methyl-b utandiol-1,3	—	—	78
Nitromethan	+ Glucose	→ Syrup	—	—	—
Nitromethan	+ Chloracetaldehyd	→ 1-Chlor-3-nitro-2-propanol	130	12	—
Nitrocyclohexan	+ Formaldehyd	→ 1-Nitro-1-methylol-cyclohexan	122	5	—
Nitromethan	+ Benzaldehyd	→ ω -Nitrostyrol	—	—	58
Nitroäthan	+ Benzaldehyd	→ β -Nitro- α -phenyl- α -propylen	—	—	64
Nitromethan	+ Furfurol	→ Furfurylnitroäthylen	—	—	74—75
Nitroäthan	+ Furfurol	→ Furfurylnitropropylen	—	—	49
Nitromethan	+ Aceton	→ Di(Nitroalkyl)-isopropan	135	19	89—90
Nitromethan	+ Methyläthylketon	→ Di(Nitroalkyl)-isobutan	135—138	9	—
Nitromethan	+ Cyclopentanon	→ 1-Nitromethyl-cyclopenten	89—91	14	—
Nitromethan	+ Cyclohexanon	→ 1-Nitromethyl-cyclohexanol	125—130	17	—
Nitroäthan	+ Cyclohexanon	→ 1- α -Nitroäthyl-cyclohexanol	122—125	14	—

Tabelle 2. Reaktionen der Nitroalkane mit Aldehyden und Ketonen

³⁴⁾ J. Org. Chemistry 5, 100 [1940].

³⁵⁾ V. Meyer u. G. Ambuhl, Ber. dtsh. chem. Ges. 8, 751, 1073 [1875]; 21, 11 [1888]. C. F. Fensley u. E. F. Degering, J. Org. Chemistry 8, 12 [1943].

³⁶⁾ E. Bamberger, Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 155 [1894].

³⁷⁾ Henry, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 120, 1265 [1895]; 121, 210 [1895]; vgl. Vanderbildt u. H. B. Hass, Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 32, 34 [1940]; U.S.P. 2139121 [1938]; U.S.P. 2132330 [1938]; 2135444 [1938]; 2139120 [1938]; 2132352 [1938]; 2132353 [1938]; Gorski u. Makarow, Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 996 [1934]. BASF, v. Schickh u. Stochdorph, Dtsch. P. A. 1. 76192 IVc/12 o v. 4. 11. 1943.

³⁸⁾ J. chem. Soc. [London] 1947, 1472.

³⁹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 46, 1034 [1913].

⁴⁰⁾ J. chem. Soc. [London] 1934, 604.

⁴¹⁾ Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 35, 1151 [1943].

⁴²⁾ J. chem. Soc. [London] 1947, 1517.

⁴³⁾ Bull. Acad. Roy. Belgique 32, 33 [1896]; Ber. dtsh. chem. Ges. 38, 2027 [1905]; Cerf de Mauney, Bull. Soc. chim. France 5, 1451, 1460 [1937]; M. Zief u. J. P. Mason, J. org. Chemistry 8, 1 [1943]; A. Lambert u. J. D. Rose, J. chem. Soc. [London] 1947, 1511.

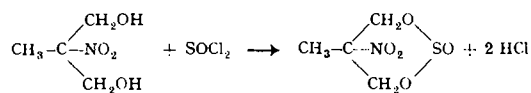
kohole umwandeln⁴⁴⁾. Die Tabelle 3 zeigt einige der Aminoalkohole, die wir in der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen/Rh. hergestellt haben.

	Kp	Fp
Trimethylaminomethan	—	168
Aminotrimethylenglycol (Syrup)	—	—
1-Amino-2-propanol	156–58	—
1-Amino-2-butanol	168,5–70	—
1-Amino-2-pentanol	180–82	—
2-Amino-1-propanol	164	—
2-Amino-2-methyl-propandiol-1,3	121	109–11
2-Amino-3-butanol	159–60	—
2-Amino-3-pentanol	174	—
2-Amino-1-butanol	172–74	—
2-Amino-2-äthyl-propandiol-1,3	145–50	37,5–38,5
2-Amino-2-methyl-1-propanol	165	25,5
2-Amino-1-pentanol	194–95	—
2-Amino-2-propyl-propandiol-1,3	—	58
2-Amino-2-isopropyl-propandiol-1,3	—	74
1-Amino-1-methylol-cyclohexan	95	22

Tabelle 3
Aminoalkohole

Sie sind für die Textilhilfsmittel-, Wasch- und Poliermittelindustrie als Emulgatoren von Bedeutung. Durch katalytische Reduktion des aus Benzaldehyd und Nitroäthan erhältlichen Nitropropylens bzw. des 2-Phenyl-1-nitro-2-propanols gelangt man leicht und mit guten Ausbeuten zum Benzadrin bzw. dem nicht methylierten Ephedrin⁴⁵⁾. Es ist überraschend, daß die Reduktion des Phenylnitropropylens viel leichter erfolgt wie des Phenyl-nitrostyrols. Fr. Dr. G. Stochdorph, die mich bei diesen Arbeiten unterstützte, möchte ich hier herzlichst danken.

Läßt man auf die Nitroalkohole, zweckmäßig in Gegenwart tertiärer Basen, Thionylchlorid einwirken, erhält man in sehr guten Ausbeuten die α -Nitro- β -chloralkane⁴⁶⁾. Nitrodiole geben unter diesen Bedingungen ringförmige Schwefligsäureester⁴⁷⁾ z.B.



Durch Wasserabspaltung erhält man aus Nitroalkoholen die Nitroolefine.

Wieland und Sakellarios⁴⁸⁾ haben Nitroäthanol durch Erhitzen mit Natriumbisulfat in Nitroäthylen übergeführt, eine Methode, die nur mit kleineren Mengen geht und auch da nur mäßige Ausbeuten gibt. Besser ist die von Wulff^{49a)} in den Höchster Farbwerken 1938 gefundene Methode, auf geschmolzenes Phthalsäureanhydrid unter vermindertem Druck und unter Rühren Nitroalkohole aufzutropfen zu lassen und die gebildeten Nitroalkylene kontinuierlich im Gemisch mit dem gebildeten Wasser abzudestillieren.

Noch besser geht die Spaltung der Nitroalkoholacetate nach Schmidt und Rutz⁴⁹⁾ durch Kochen mit Kaliumbicarbonat in ätherischer Lösung, ein Verfahren, das von Schwarz und Nelles⁵⁰⁾ zu quantitativen Ausbeuten verbessert wurde.

Nitroolefine, Anlagerungsprodukte und Derivate

Neuerdings wurden von Buckley und Charlish⁵¹⁾ einige Nitrodien beschrieben, deren Herstellung die folgenden Formeln zeigen:

⁴⁴⁾ Schmidt u. Wilkendorf, Ber. dtsch. chem. Ges. 52, 389 [1919]; Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 32, 35 [1940]; U.S.P. 2139124; 2139122; 2139123 [1938]; 2157386 [1939]; 2174242 [1939]; 2157391 [1939]; 2164271 [1939]; BASF, v. Schickh u. Stochdorph, Dtsch. P.A. I. 76193 IVc/12o v. 4. 11. 1943.

⁴⁵⁾ BASF, v. Schickh u. Stochdorph, Dtsch. Anm. I. 77745 IVc/12q v. 7. 7. 1944.

⁴⁶⁾ BASF u. v. Schickh, Dtsch. Anm. I. 76452 IVd/12o v. 15. 12. 43.

⁴⁷⁾ Kleinfelder, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 1589 [1929].

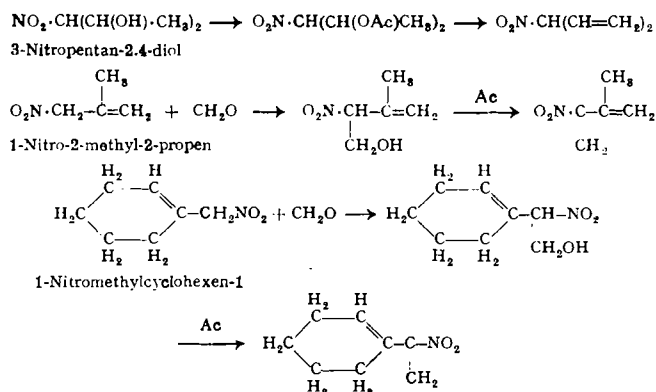
⁴⁸⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 52, 898 [1919].

^{49a)} Höchster Farbwerke u. Wulff, Dtsch. P.A. I. 63348 IVc/12o v. 29. 12. 1938; G. D. Buckley u. C. W. Scaife, J. chem. Soc. [London] 1947, 1471.

⁴⁹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 2142 [1928].

⁵⁰⁾ DRP. 728325 U.S.P. 2257980.

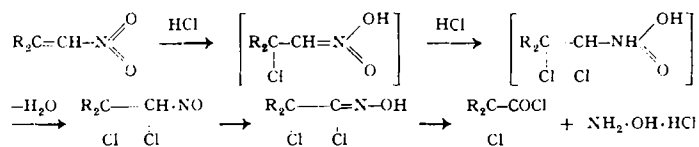
⁵¹⁾ J. chem. Soc. [London] 1947, 1472.



Die reinen Nitroalkylene sind farblose Flüssigkeiten, deren Siedepunkte etwa denen der gesättigten Verbindungen entsprechen. Sie zeigen ohne weitere Giftwirkung eine außerordentliche Reizwirkung auf die Schleimhäute. Das Nitroäthylen polymerisiert in nicht ganz reinem Zustand explosionsartig, in reinem Zustand aber ebenso langsam wie die höheren Nitroalkylene. Die Polymerisation wird durch Alkalien beschleunigt. Es ist uns bisher nicht gelungen, Polymerisate von einem höheren Molekulargewicht als 1400–2000 herzustellen. Die Polymerisate sind weiße Pulver, die nur wenig in organischen Lösungsmitteln löslich sind. Als Kunststoffe haben sie infolge des niederen Polymerisationsgrades einstweilen kein Interesse. Durch katalytische Reduktion des Poly-1-nitro-propens in Methanol erhielten wir ein in Wasser unlösliches Produkt, das aber in Salzsäure löslich war. Blomquist^{51a)} berichtet über ein katalytisch reduziertes Poly-2-Nitro-propen, das schon an sich in Wasser löslich ist und primäre Amino-Gruppen enthält. Herrn Dipl.-Chem. E. Eckardt danke ich für seine Mitarbeit auf diesem Gebiet.

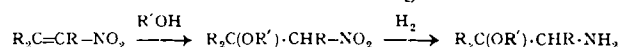
Haitinger⁵²⁾ beschrieb 1878 die Einwirkung von Salzsäure auf 1-Nitro-2-methyl-1-propen, wobei er neben Hydroxylamin eine Säure vom Fp 65° isolierte, die er nicht identifizieren konnte. Prieb⁵³⁾ beschrieb die Einwirkung von Salzsäure auf ω -Nitrostyrol, wobei er neben Hydroxylaminchlorhydrat Phenylchlor-essigsäure erhielt. Wir haben alkoholische Salzsäure auf Nitroalkylene einwirken lassen und dabei je nach den Reaktionsbedingungen entweder die α -Chlorfettsäureester und Hydroxylaminchlorhydrat erhalten oder aber die entsprechenden Hydroxamsäureester isoliert. Ebenso kann man aus Bromwasserstoff-Alkohol die entsprechenden α -Bromfettsäureester und bromwasserstoffsäures Hydroxylamin erhalten⁵⁴⁾.

R. L. Heath und I. D. Rose⁵⁵⁾ haben den Reaktionsverlauf folgendermaßen formuliert:



Die Formulierung als 1-4-Addition wird deshalb notwendig, weil 2-Chlor-1-nitropropan, das bei einer 1-2-Addition primär entsteht, unter den Bedingungen, unter denen das 1-Nitropropylen reagiert, gegen Salzsäure indifferent bleibt.

Andere Additionen von reaktionsfähigen Gruppen an die Nitroolefine sind von der Gruppe der Imperial Chemical Industries bearbeitet worden. Durch Addition von Alkohol in Gegenwart von Alkoholaten⁵⁶⁾ erhält man die Nitroäther, die durch Reduktion in die Aminoäther übergeführt werden können.



Mit Schwefelwasserstoff gehen Nitroalkylene in Nitroalkylsulfhydrate und Nitroalkylsulfide über, mit Mercaptanen in Alkylnitroalkylsulfide⁵⁷⁾.

^{51a)} J. Amer. Chem. Soc. 67, 1519 [1945].

⁵²⁾ Mh. Chem. 2, 287 [1881]; Wien. Ber. Acad. 77, 428 [1878]; Liebigs Ann. Chem. 193, 366 [1878].

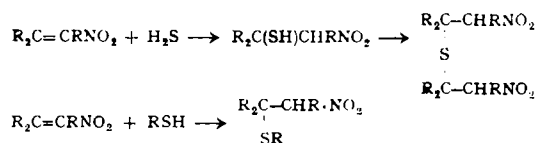
⁵³⁾ Liebigs Ann. Chem. 225, 319 [1884].

⁵⁴⁾ BASF u. v. Schickh, Dtsch. P.A. I. 74464 IVc/12o v. 2. 3. 1943; FP. 906146.

⁵⁵⁾ J. chem. Soc. [London] 1947, 1485.

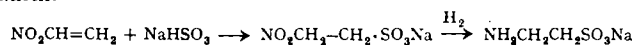
⁵⁶⁾ K. W. Rosenmund, Ber. dtsch. chem. Ges. 46, 1043 [1913]; J. Meisenheimer u. F. Heim, ebenda 38, 466 [1905]; J. Loevenich, J. Koch u. Pucknat, ebenda 63, 636 [1930]; U.S.P. 2391815.

⁵⁷⁾ A. Lambert, C. W. Scaife u. A. E. Smith, J. chem. Soc. [London] 1947, 1474.

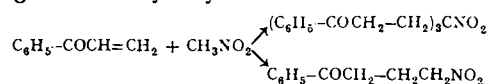


Durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd erhält man daraus die Sulfone, durch Reduktion die Aminosulfide bzw. die Aminosulfone.

Von Heath und Pigott⁵⁸⁾ wurde die Anlagerung von Natriumbisulfit an Nitroalkylene beschrieben. Man erhält so leicht Taurin.



Kohler und Mitarbeiter⁵⁹⁾ und später A. Sonnen⁶⁰⁾ haben die Umsetzung von Phenylvinylketon mit Nitromethan studiert.



Ähnliche Reaktionen wurden von Allen und Bell⁶¹⁾ und von Reichert und Posemann⁶²⁾ beschrieben. Es war nicht vorauszu-
sehen, inwieweit diese Reaktion durch die Anwesenheit des Benzolkerns in der Molekel begünstigt wird.

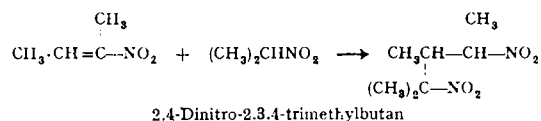
Einem Vorschlag von H. Hopff und G. Wiest folgend, wurde in Höchst von Wulff und in Ludwigshafen von mir die Anlagerung von α,β -ungesättigten Carbonsäureestern und Nitrilen an Nitroalkane durchgeführt und 1940 zum Patent angemeldet⁶³⁾. Während anfangs alle durch die Nitro-Gruppe aktivierten Wasserstoffe von den ungesättigten Carbonsäure-Derivaten ersetzt wurden, gelang es uns später, durch zwei verschiedene Verfahren den stufenweisen Ersatz der Wasserstoff-Atome durch die ungesättigten Verbindungen zu erzielen. Entweder legt man große Überschüsse an Nitrokohlenwasserstoffen vor⁶⁴⁾, fügt etwas Kaliumcarbonat als Katalysator zu, verdünnt mit Methanol und läßt die ungesättigten Säurederivate bei etwa 50° einfließen, wobei die entstehende Reaktionstemperatur ohne äußere Wärmezufuhr das Einhalten der Temperatur ermöglicht. Oder man löst die Nitroalkane in Methanol, fügt unter guter Kühlung ein ganzes Mol Alkali zu und führt dann die Reaktion durch Zuführen der ungesättigten Verbindungen aus⁶⁵⁾. Bemerkenswert ist, daß die Reaktion der Vinylcarbonsäure-Derivate unter den obigen Bedingungen so rasch vor sich geht, daß die bekannte Anlagerung von Alkohol an die Doppelbindung als Nebenreaktion kaum beobachtet wird. In den erhaltenen Verbindungen lassen sich die noch vorhandenen durch die Nitro-Gruppe aktivierten Wasserstoff-Atome mit Formaldehyd umsetzen.

Die Tabelle 4 zeigt die von uns dargestellten Verbindungen.

Unter ähnlichen Bedingungen wie α,β -ungesättigte Säuren wird Methylvinylketon an Nitroalkane addiert. Die Tabelle 5 zeigt die von uns auf diese Weise dargestellten Nitroketone.

Wie Buckley, Charlich und I. D. Rose⁶⁶⁾ berichten, reagieren auch die Vinylsulfone mit Nitroalkanen in Gegenwart alkalischer Katalysatoren.

Schließlich addieren auch Nitroalkylene, wenn auch mit verhältnismäßig schlechten Ausbeuten, mit Nitroalkanen, wie Lambert und Pigott⁶⁷⁾ zeigen konnten.



Man sieht also, daß die Reaktion mit aktivierten Vinyl-Verbindungen eine allgemeine ist und der Benzolkern dabei keine Rolle spielt.

⁵⁸⁾ R. L. Heath u. A. Pigott, ebenda 1947, 1481.

⁵⁹⁾ E. P. Kohler u. Mitarbeiter, J. Amer. Chem. Soc. 38, 889 [1916]; 41, 764 [1919]; 44, 624 [1922]; 46, 2144 [1923]; 48, 2425 [1926]. N. L. Drake u. H. W. Gilbert, ebenda 52, 4963 [1930].

⁶⁰⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 148 [1935].

⁶¹⁾ Canad. J. Res. 11, 40 [1934].

⁶²⁾ Arch. Pharmaz. 275, 67 [1937].

⁶³⁾ H. Hopff, G. Wiest, Wulff u. v. Schickh, DRP. 728531; I. 68518 IVd/12 o v. 21. 12. 40. I. 68541 IVd/12 o v. 23. 12. 1940; F. P. 882827; Dtsch. P. A. I. 74632 IVd/120 v. 22. 3. 1943.

⁶⁴⁾ BASF u. v. Schickh, Dtsch. P. A. I. 75001 IVd/12 o v. 11. 5. 1943.

⁶⁵⁾ G. D. Buckley, T. J. Eliot, E. G. Hunt u. A. Lowe, J. chem. Soc. [London] 1947, 1505.

⁶⁶⁾ Ebenda 1947, 1514.

⁶⁷⁾ Ebenda 1947, 1489; vgl. D. E. Worall, J. Amer. Chem. Soc. 57, 2299 [1935]; H. B. Hass, Ind. Engng. Chem. Ind. Edit. 35, 1151 [1943].

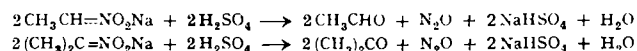
Bezeichnung	Bildungsweise	Konstanten		
		Druck mm Hg	Kp °C	Fp °C
3-Nitrobuttersäuremethylester	Nitromethan + 1 Acrylsäuremethylester	1,5	104-108	—
3-Nitrobuttersäureäthylester	Nitromethan + 1 Acrylsäureäthylester	1,0	97-98	—
3-Nitropimelinsäuremethylester	Nitromethan + 2 Acrylsäuremethylester	1,5	176-180	—
3-Nitropimelinsäureäthylester	Nitromethan + 2 Acrylsäureäthylester	1,5	158-159	—
3-Nitropimelinsäurediamid	—	—	—	146
Nitromethyltripropionsäureäthylester	Nitromethan + 3 Acrylsäuremethylester	—	n. dest.	—
Nitromethyltripropionsäuremethylester	Nitromethan + 3 Acrylsäureäthylester	—	n. dest.	—
2-Methyl-3-nitro-n-buttersäuremethylester	Nitromethan + 1 Crotonsäuremethylester	9,0	127-129	—
3-Nitrobuttersäurenitril	Nitromethan + 1 Acrylnitril	3,0	118-121	—
3-Nitropimelinsäurenitril	Nitromethan + 2 Acrylnitril	—	—	64
Nitromethyltripropionsäurenitril	Nitromethan + 3 Acrylnitril	—	—	110-112
3-Nitro-n-valeriansäuremethylester	Nitroäthan + 1 Acrylsäuremethylester	1,5	89-90	—
3-Nitro-n-valeriansäureäthylester	Nitroäthan + 1 Acrylsäureäthylester	0,6	89-90	—
3-Nitro-3-methylpimelinsäuremethylester	Nitroäthan + 2 Acrylsäuremethylester	1,5	151-155	—
3-Nitro-3-methylpimelinsäureäthylester	Nitroäthan + 2 Acrylsäureäthylester	1,5	155-157	—
1-Methyl-3-nitro-n-valeriansäuremethylester	Nitroäthan + 1 Methacrylsäuremethylester	6,0	98-103	—
1,3,5-Trimethyl-3-nitropimelinsäuredimethylester	Nitroäthan + 2 Methacrylsäuremethylester	11,0	172-177	—
2-Methyl-3-nitro-n-valeriansäuremethylester	Nitroäthan + 1 Crotonsäuremethylester	10,0	135	—
1-Nitro-1-äthyl-1-bernsteinsäurediäthylester	Nitroäthan + 1 Maleinsäurediäthylester	2,0	132-134	—
1-Nitro-1-äthyl-1-bernsteinsäurediäthylester	Nitroäthan + 1 Fumarsäurediäthylester	2,0	132-134	—
3-Nitrovaleriansäurenitril	Nitroäthan + Acrylnitril	1,0	118-119	—
3-Nitro-3-methylpimelinsäuredinitril	Nitroäthan + 2 Acrylnitril	—	n. dest.	—
3-Chlor-3-nitrovaleriansäurenitril	Chlornitroäthan + Acrylnitril	9,0	137-140	—
3-Nitro-n-capronsäuremethylester	1-Nitropropan + 1 Acrylsäuremethylester	7	118-120	—
3-Nitro-3-äthylpimelinsäuredimethylester	1-Nitropropan + 2 Acrylsäuremethylester	3	173-176	—
3-Nitro-3-methyl-n-valeriansäuremethylester	2-Nitropropan + Acrylsäuremethylester	4	130	—
3-Nitro-3-methyl-n-valeriansäureäthylester	2-Nitropropan + Acrylsäureäthylester	1	96-98	—
2-Nitropropyl-2-bernsteinsäurediäthylester	2-Nitropropan + Maleinsäurediäthylester	3	150-153	—
3-Nitro-3-methyl-n-valeriansäurenitril	2-Nitropropan + Acrylnitril	6	135-138	—
2-Nitrobutylbernsteinsäurediäthylester	2-Nitrobutan + Maleinsäurediäthylester	1	140-142	—
1-Nitro-1-cyclohexyl-2-propionsäuremethylester	Nitrocyclohexan + Acrylsäuremethylester	1	130-131	—
1-Nitro-1-cyclohexyl-2-propionsäureäthylester	Nitrocyclohexan + Acrylsäureäthylester	7	155-158	—
1-Nitro-1-cyclohexyl-bernsteinsäurediäthylester	Nitrocyclohexan + Maleinsäurediäthylester	5	175-178	40
1-Nitro-1-cyclohexyl-bernsteinsäurediäthylester	Nitrocyclohexan + Fumarsäurediäthylester	5	175-178	40
1-Nitrocyclohexylpropionsäurenitril	Nitrocyclohexan + Acrylnitril	8	165	45
Nitrotetradecan-carbonsäuremethylester	Nitrododekan + Acrylsäuremethylester	n. dest.	—	—
3-Nitro-3-phenylpimelinsäuredimethylester	ω-Nitrotoluol + 2 Acrylsäuremethylester	n. dest.	—	—
1-Oxy-2-nitrocapon-säuremethylester	3-Nitrovaleriansäuremethylester + Paraformaldehyd	0,1	165	—

Tabelle 4

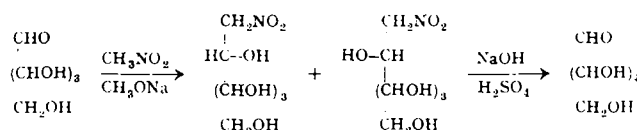
Bei der Verseifung von Nitro-pimelinsäureester mit Alkali machten wir die Beobachtung, daß man quantitativ 3-Ketopimelinsäure erhält⁶⁸⁾. Wir haben dann geprüft, ob es sich dabei um eine allgemeine Reaktion handelt, und haben festgestellt, daß man aus Nitro cyclohexan bei dieser Arbeitsweise mit recht guten Ausbeuten Cyclohexanon erhalten kann⁶⁹⁾.

Bei Durchsicht der Literatur fanden wir, daß *Nef*⁷⁰⁾ 1894 mitgeteilt hatte, daß Alkalisalze der Nitroparaffine beim Ansäuern in Stickoxyde, bei primären Nitro-Verbindungen in Aldehyde und bei sekundären in Ketone gespalten werden. Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß *Konow*^{70a)} ähnliche Beobachtungen bereits 1892 veröffentlicht hatte. *V. Meyer*⁷¹⁾ bestritt erst die Richtigkeit dieser Beobachtung und gab erst in einer späteren Veröffentlichung^{71a)} und da nur in einer Fußnote die von *Nef* gemachte Beobachtung zu. So kommt es wohl, daß noch heute in den gebräuchlichen Lehrbüchern steht, daß Nitroalkane durch Säuren unverändert aus ihren Natriumsalzen abgeschieden werden.

*Johnson und Degering*⁷²⁾ legten im August 1943 die genauen Bedingungen fest, unter denen die Nitroalkane in Aldehyde bzw. Ketone übergeführt werden können.



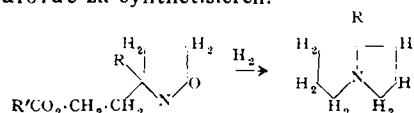
Es ist nicht sehr wahrscheinlich, daß diese Reaktion für die Herstellung der niederen Aldehyde technische Bedeutung erlangen wird, aber für Spezialfälle wird sie eine gewisse Rolle spielen. So konnte *Hermann O. L. Fischer* und Mitarbeiter⁷³⁾ durch Anlagerung von Nitromethan an Pentosen und nachfolgende Behandlung der Natriumsalze mit Schwefelsäure den Übergang zu Hexosen realisieren.



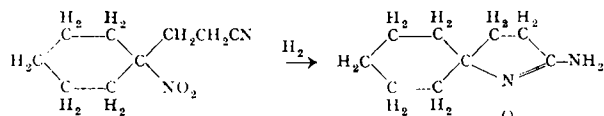
Tertiäre Nitro-Verbindungen bleiben bei der Behandlung mit Alkalien im allgemeinen unverändert. Wenn sie aber stark negativierende Gruppen enthalten, wie dies z. B. bei den aus Nitroalkanen und Maleinsäureestern entstehenden Nitro-dicarbonsäureestern der Fall ist, gelingt es mit hervorragenden Ausbeuten auch tertiäre Nitro-Gruppen als Natriumnitrit abzuspalten⁷⁴⁾, wobei sich eine Doppelbindung ausbildet. Die von uns durch Einwirkung von Alkali auf Nitrocarbonsäureester gewonnenen Verbindungen zeigt Tabelle 6.

Wenn man die Nitrocarbonsäureester bei 100 atü in Methanol in Gegenwart von *Raney-Nickel* mit Wasserstoff reduziert, erhält man quantitativ Pyrrolidon bzw. seine Substitutionsprodukte⁷⁵⁾. Die erhaltenen Verbindungen zeigt die Tabelle 7.

N. J. Leonhardt und Mitarbeitern⁷⁶⁾ gelang es durch Reduktion des 2-Pyrrolidon-5-propionsäureesters mit Kupferchromit als Katalysator bei 250° und 340–410 atü Druck Ringschluß zum Stickstoff des Pyrrol-Kerns unter gleichzeitiger Reduktion der Keto-Gruppe zu erzwingen und so das Grundgerüst der Sencio-Alkaloide zu synthetisieren.



Durch Reduktion der aus Nitroalkan und Acrylnitril synthetisierten Nitronitrile erhielten *Buckley und Elliot*⁷⁷⁾ substituierte 5-Aminopyrrolidin-N-oxide, z. B.



⁶⁸⁾ BASF, v. *Schickh* u. *Griegelhaber*, Dtsch. P.A. I. 75505 IVd/12o v. 14. 7. 1943; I. 78571 IVd/12o v. 22. 11. 1944; I. 78534 IVd/12o v. 18. 11. 1944.
⁶⁹⁾ BASF u. v. *Schickh*, Dtsch. P.A. I. 75506 IVd/12o v. 14. 7. 1943.
⁷⁰⁾ Liebigs Ann. Chem. 280, 263 [1894].
^{70a)} J. russ. phys.-chem. Ges. 1892 (2), 202.
⁷¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 3156 [1894].
^{71a)} Ebenda 28, 202 [1895].
⁷²⁾ J. org. Chem. 8, 10 [1943].
⁷³⁾ J. Amer. Chem. Soc. 69, 1963 [1947]; 70, 1476 [1948].
⁷⁴⁾ BASF u. v. *Schickh*, Dtsch. P.A. I. 69129 IVc/12o v. 14. 3. 1941; FP 887091; I. 76492 IVd/12o v. 24. 12. 1943.
⁷⁵⁾ BASF u. v. *Schickh*, Dtsch. P.A. I. 69306 IVc/12p v. 4. 4. 1941; F. P. 880400; Schweiz. P. 227125. Belg. P. 445042.
⁷⁶⁾ J. Amer. Chem. Soc. 69, 690 [1947]; 70, 2504 [1948]; 71, 1758 [1949].
⁷⁷⁾ J. chem. Soc. [London] 1947, 1508.

Bezeichnung	Bildungsweise	Konstanten		
		Druck mm Hg	Kp °C	Fp °C
3-Nitropropylmethylketon	Nitromethan + 1 Vinylmethylketon	0,8	88-93	
Nitromethyl-di-äthylmethylketon	Nitromethan + 2 Vinylmethylketon	0,8	154-157	
Nitromethyl-tri-äthylmethylketon	Nitromethan + 3 Vinylmethylketon	—	—	110-111
3-Nitrobutylmethylketon	Nitroäthan + 1 Vinylmethylketon	0,8	83-86	
2,8-Dioxo-5-methyl-5-nitrononanon	Nitroäthan + 2 Vinylmethylketon	0,8	150-155	72
1-(3-Oxobutyl)-1-Nitro-cyclohexan	Nitrocyclohexan + Vinylmethylketon	1,2	129-130	—
2,8-Dioxo-5-phenyl-5-nitro-nonanon	o-Nitrotoluol + 2 Vinylmethylketon	—	—	124
6-Keto-3-nitro-3-methyl-caprylsäuremethylester	3-Nitrovaleriansäuremethylester + Vinylmethylketon	0,6	155	—
6-Keto-3-nitro-3-methyl-caprylsäure	Oxydation von 2,8-Dioxo-5-methyl-5-nitrononanon	—	—	127

Tabelle 5

Bezeichnung	Bildungsweise	Konstanten		
		Druck mm Hg	Kp °C	Fp °C
3-Ketopimelinsäure	Verseifung von 3-Nitropimelinsäureester	—	—	146
1-Nitro-1-cyclohexyl-2-propionsäure	Verseifung des 1-Nitro-1-cyclohexyl-1-propionsäureesters	—	—	92
3-Nitro-3-methylpimelinsäure	Verseifung des 3-Nitro-3-methylpimelinsäureesters	—	—	114-115
Cyclohexenylbernsteinsäure	Verseifung von 1-Nitro-1-cyclohexylbernsteinsäureester	—	—	180
Cyclohexylbernsteinsäure	Katal. Reduktion der Cyclohexenylbernsteinsäure	—	—	139-140
Tetraconsäure	Verseifung von 2-Nitropropyl-2-Bernsteinsäureester	—	—	156
3-Methyl-3-äthyliden-bernsteinsäure	Verseifung von Nitrobutyl-2-bernsteinsäureester	—	—	149
3-Phenylheptendisäure	Verseifung von 3-Nitro-3-phenylpimelinsäure	—	—	111

Tabelle 6

Bezeichnung	Bildungsweise	Konstanten		
		Druck mm Hg	Kp °C	Fp °C
Pyrrolidon	Kat. Red. von 3-Nitro-n-buttersäureester	10	128	27
α -Methylpyrrolidon	Kat. Red. v. 3-Nitro-n-valeriansäureester	12	125-127	—
5-Spiro-cyclohexyl-2-pyrrolidon	Kat. Red. v. 1-Nitro-1-cyclohexyl-2-propionsäureester	—	—	132-133
5-Spiro-cyclohexyl-2-pyrrolidon-4-carbonsäuremethylester	Kat. Red. v. 1-Nitro-1-cyclohexylbernsteinsäureester	—	—	187-189
5-Methyl-2-pyrrolidon-5-propionsäuremethylester	Kat. Red. v. 3-Nitro-3-methylpimelinsäure-dimethylester	3	181-185	63-65

Tabelle 7

Die Anwendung der Nitroalkane und ihrer Derivate

Über die Anwendung der Nitroalkane und ihrer Derivate ist noch wenig bekannt.

Auf die mögliche Verwendung dieser Produkte für Kriegszwecke möchte ich hier nicht eingehen, zumal ich hoffe, daß dieser Anwendungszweck recht lange Zeit der Aktualität entbehren wird.

Eine gewisse Bedeutung haben die Nitroalkane als Lösungsmittel für Cellulosetriacetat und Celluloseacetobutyrat sowie für Mischpolymerisate aus Vinylchlorid und Vinylacetat, ferner für verschiedene Buna-Typen.

Interessant ist auch die Anwendung bei der Entparaffinierung in der Erdölindustrie.

Die Aminoalkohole werden als Seifenbildner verwendet. Solche Seifen sind in Wasser, Alkohol, Glykol, Ketonen und Benzol löslich, sind sehr gute Emulgatoren, auch für Öl-in-Wasser- und Wasser-in-Öl-Emulsionen, so daß sie ihren Platz in der Industrie der Textilhilfsmittel, Wasch- und Poliermittel finden werden.

Die Chlornitroparaffine sind Insektizide und insbes. das 1,1'-Dichlor-1-nitroäthan wird unter dem Namen „Ethide“ in den Vereinigten Staaten als Schädlingsbekämpfungsmittel verwendet. Es ist für den Menschen nicht so aggressiv wie Chlorpikrin, aber gleich wirksam gegen Insekten.

Hydroxylaminsalze werden in den Vereinigten Staaten aus primären Nitro-Verbindungen hergestellt, so daß man sie auch als Derivate der Nitroalkane betrachten muß.

Schließlich sei noch auf die Möglichkeiten in der pharmazeutischen Industrie hingewiesen, z. B. zur Darstellung von sympathomimetischen Basen wie das bereits erwähnte Benzedrin.

Man sieht, daß die Anwendungen noch nicht den überschwenglichen Hoffnungen, die in Amerika gehegt worden sind, entsprechen. Aber die sieben bis acht Jahre, die die Nitroalkane technisch zugänglich sind, sind in unserer Wissenschaft ein so kurzer Zeitraum, daß ich überzeugt bin, daß noch große Anwendungsgebiete zu finden sein werden. Wir selber sind in der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik seit Kriegsende so gut wie ausgeschlossen von der Weiterentwicklung dieses Gebietes, da, wie ich bereits erwähnte, unsere Anlagen durch Demontage und Bombenschäden beseitigt sind, doch hoffen wir, daß es im Rahmen des Wiederaufbaues in naher Zukunft möglich sein wird, uns in dieses aussichtsreiche Gebiet wieder einzuschalten.

Zum Schlusse möchte ich noch Herrn Dr. H. Hopff, dem Leiter des Zwischenprodukten- und Kunststoff-Laboratoriums der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, auf dessen Anregung diese Arbeiten ausgeführt wurden, für seine Unterstützung danken, ebenso wie Herrn Direktor Dr. O. Ambros für das fördernde Interesse, das er unseren Arbeiten stets entgegengebracht hat. Eingeg. am 17. Mai 1950. [A 274]

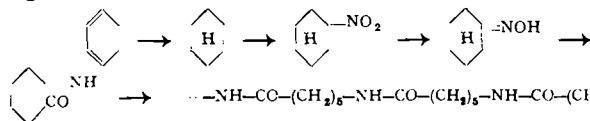
Über die Nitrierung des Cyclohexans

Von Prof. Dr. CH. GRUNDMANN und Dr. H. HALDENWANGER*)

Aus dem ehem. Forschungslaboratorium der Henkel-Gruppe, Rodleben bei Dessau-Roßlau

Es wird ein kontinuierliches, technisch anwendbares Nitrierungsverfahren für Cyclohexan mit Salpetersäure in der flüssigen Phase beschrieben.

Vor einiger Zeit hat der eine von uns über ein neues Verfahren zur Nitrierung höhermolekularer Paraffin-Kohlenwasserstoffe berichtet¹⁾. Wie die dort gebrachten Beispiele zeigen, ist das Verfahren auch auf cyclische Kohlenwasserstoffe anwendbar (z. B. Dekalin), aber in der beschriebenen Ausführungsform beschränkt auf Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt von mindestens etwa 150°. Im weiteren Verfolg interessierte uns besonders die Nitrierung des Cyclohexans im Hinblick auf die Möglichkeit aus Nitrocyclohexan durch partielle Reduktion Cyclohexanonoxim und daraus ϵ -Caprolactam als wichtigen Ausgangsstoff für Superpolyamide herzustellen²⁾. Es wäre so möglich, als Rohstoffbasis Benzol zu verwenden:



Die bisher gebräuchlichsten Verfahren gehen vom Phenol aus, das über Cyclohexanol-Cyclohexanon und das Oxim in ϵ -Caprolactam überführt wird.

Die Nitrierung des Cyclohexans ist zuerst von Markownikow³⁾ und Nametkin⁴⁾ nach dem bekannten Konowaloff'schen Verfahren mit Ausbeuten von 11 bis ca. 40% durchgeführt worden. Mit Aluminiumnitrat sollen Ausbeuten bis 70% erhalten worden sein⁵⁾. Nachdem heute hochsalpetersäure-feste Stähle zur Verfügung stehen, haben wir unsere Versuche damit begonnen, die beschriebene Arbeitsweise der russischen Autoren in größeren Maßstab zu übertragen, sind aber sehr bald von einem diskontinuierlichen Verfahren wieder abgekommen, denn:

- 1) die Abführung der Reaktionswärme, die bei der exothermen Reaktion der Nitrierung entsteht, wird mit zunehmender Größe der Ansätze schwieriger;
- 2) infolge der dabei zu beherrschenden hohen Drücke (ca. 250 At) werden die Reaktionsgefäße sehr schwer und unbeweglich;
- 3) der Materialaufwand und die Kosten werden infolgedessen unverhältnismäßig hoch.

Es wurde daher in Anlehnung an das Verfahren zur Nitrierung höhermolekularer Kohlenwasserstoffe¹⁾ ein kontinuierliches Nitrierungsverfahren in flüssiger Phase entwickelt. Salpetersäure und Cyclohexan werden in bestimmtem Mengen-

verhältnis gemeinsam in einen säulenähnlichen mit Füllkörpern beschickten Reaktionsraum gepumpt, in dem Temperatur und Druck in der für die Nitrierung notwendigen Höhe aufrecht erhalten werden. Die drei Phasen der entstehenden Reaktionsprodukte werden kontinuierlich ausgeschleust, getrennt und die unverbrauchten Ausgangsmaterialien wieder in den Kreislauf zurückgeführt. Bild 1 stellt den grundsätzlichen Aufbau der Apparatur dar⁶⁾.

1 und 2 sind zwei druckfeste Vorratsbehälter für Salpetersäure, die durch die Füllstutzen abwechselnd gefüllt werden. Durch Eindrücken von Stickstoff wird ihr Inhalt in den Reaktionsturm 5 befördert. Die Säurezufuhr ist durch das Ventil 3 regulierbar und kann außerdem durch das Schauglas 4 kontrolliert werden. Die eintretende Salpetersäure wird

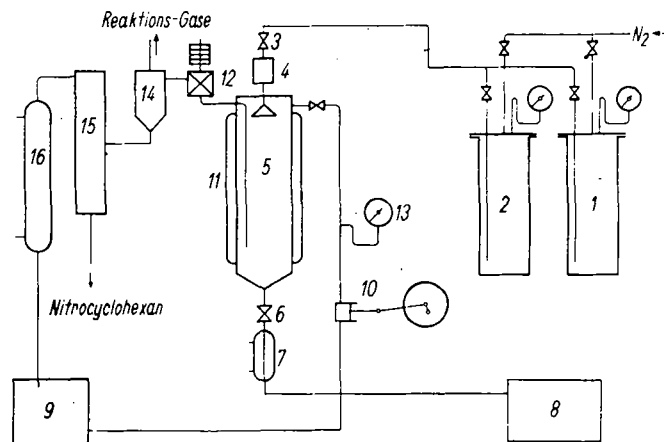


Bild 1. Schema der kontinuierlichen Nitrierung in flüssiger Phase

durch eine Brause fein verteilt, die verbrauchte Säure verläßt am unteren Ende durch das Ventil 6 den Reaktionsraum, passiert einen Kühler 7 und gelangt in den Abscheider 8, in welchem die gebildete Adipinsäure auskristallisiert. Dann kehrt die Säure, durch Zugabe von konz. HNO₃, wieder auf ihre ursprüngliche Stärke gebracht, in die Behälter 1 und 2 zurück.

Das Cyclohexan wird aus dem Vorratsbehälter 9 durch die in ihrer Leistung kontinuierlich regelbare Förderpumpe 10 in den Reaktionsraum 5 gedrückt, den es im Gleichstrom mit der Säure von oben nach unten passiert. Der Reaktionsraum ist mit Raschig-Ringen aus Jenaer Glas oder Porzellan gefüllt und wird mit Druckdampf durch den Mantel 11 auf die erforderliche Temperatur erhitzt. Durch ein Steigrohr

⁶⁾ Herrn Ing. E. Liebscher sind wir für unermüdliche Hilfe und wertvolle Unterstützung bei der Konstruktion sehr zu Dank verpflichtet.

*) Vorgetragen auf d. Tagung d. Ostdeutschen Chemiedozenten in Rostock am 17. 7. 1948; Forschung u. Fortschr. 24, 1. Sonderheft 18 [1948].

¹⁾ Ch. Grundmann, diese Ztschr. 56, 159 [1943]; Ber. dtsh. chem. Ges. 77, 82 [1944]. ²⁾ Vgl. Ch. Grundmann, diese Ztschr. 62, 558 [1950].

³⁾ Liebig's Ann. Chem. 302, 15 [1898].

⁴⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 1372 [1909].

⁵⁾ S. Nametkin, Chem. Zbl. 1910, II, 1376.