

## 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]

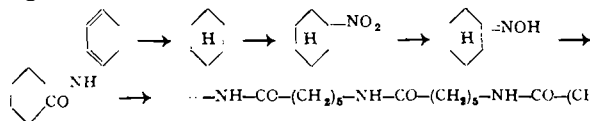
## Über die Nitrierung des Cyclohexans

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 berichtet<sup>1)</sup>. 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  $\epsilon$ -Caprolactam als wichtigen Ausgangsstoff für Superpolyamide herzustellen<sup>2)</sup>. 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  $\epsilon$ -Caprolactam überführt wird.

Die Nitrierung des Cyclohexans ist zuerst von Markownikow<sup>3)</sup> und Nametkin<sup>4)</sup> nach dem bekannten Konowaloff'schen Verfahren mit Ausbeuten von 11 bis ca. 40% durchgeführt worden. Mit Aluminiumnitrat sollen Ausbeuten bis 70% erhalten worden sein<sup>5)</sup>. 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 Kohlenwasserstoffe<sup>1)</sup> 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 dar<sup>6)</sup>.

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

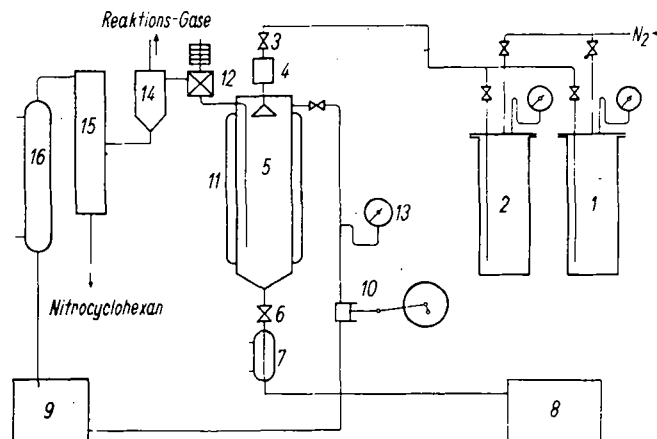


Bild 1. Schema der kontinuierlichen Nitrierung in flüssiger Phase

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. HNO<sub>3</sub>, 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

<sup>6)</sup> Herrn Ing. E. Liebscher sind wir für unermüdete 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].

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

<sup>3)</sup> Liebig's Ann. Chem. 302, 15 [1898].

<sup>4)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 1372 [1909].

<sup>5)</sup> S. Nametkin, Chem. Zbl. 1910, II, 1376.

wird das in Reaktion getretene Cyclohexan aus dem unteren Teil der Säule in das Überdruckventil 12 gedrückt, dessen Gewichtsbelastung den Druck im Reaktionsraum bestimmt. Eine weitere Kontrolle für den Druck bildete das Manometer 13, das über die Cyclohexan-Leitung mit dem Reaktionsraum in Verbindung steht.

Das Überdruckventil 11 entläßt die öligen und gasförmigen Reaktionsprodukte in den Gasabscheider 14, der vor allem die Aufgabe hat, auftretende Druckschwankungen von der folgenden Abtreibesäule 15 fernzuhalten, in die nunmehr die öligen Reaktionsprodukte eintreten. Aus der Säule läuft unten das rohe Nitrierungsprodukt ab, während das unverbrauchte Cyclohexan vom Kopf der Säule über den Kühler 16 in den Vorratsbehälter 8 zurückgelangt.

Diese Versuchsapparatur hat sich in etwa 50 Dauerversuchen bewährt, sie mußte entsprechend den damaligen Schwierigkeiten in der Materialbeschaffung, vor allem bezüglich der Salpetersäure-Förderung, improvisiert werden, da eine  $\text{HNO}_3$ -feste Förderpumpe nicht zu beschaffen war. Normalerweise wird man stets einer Pumpe, die geringerer Wartung bedarf und genauere Dosierung gestattet, vor dem geschilderten Behelf den Vorzug geben. Eine verbesserte Konstruktion, die darüber hinaus die automatische Trennung und Ausschleusung der beiden flüssigen Phasen ermöglichen sollte, wobei sich sämtliche Zu- und Abflüsse im Kopf des Reaktionsturmes befanden, war s. Zt. im Bau.

Die Nitrierung von Cyclohexan in dieser Apparatur ergab folgende Vorteile:

- 1) Verhältnismäßig kleine Reaktionsräume, demzufolge sind nur geringe Mengen von Kohlenwasserstoff und Nitrierungsmittel unter den Reaktionsbedingungen in Berührung, dadurch Ausschaltung der Explosionsgefahr;
- 2) bis 30mal höherer Umsatz in der Zeiteinheit im Vergleich zur diskontinuierlichen Arbeitsweise;
- 3) Arbeiten unter Niederdruck, deshalb geringe Wandstärken für Gefäße und Rohrleitungen;
- 4) einfache Wartung und leichte Wärmesteuerung.

Als Werkstoff genügt an sich für alle mit Salpetersäure in Berührung kommenden Teile der Apparatur V 2 A-Stahl. Da aber Metalloxyde, die sich bei längerer Benutzung in Reaktionsrohren aus V2A-Stahl bilden, den Umsatz bis auf 10% des ursprünglichen senken, zogen wir es vor, für das Reaktionsrohr den praktisch absolut beständigen V 4 A-Stahl zu benutzen.

Die günstigste Reaktionstemperatur liegt bei 120–125°. Hierbei beträgt unter den obwaltenden Verhältnissen der Druck etwa 4–5 Atü. Der Druck, unter dem nitriert wird, ist auf die Ausbeute ohne Einfluß, er ist nur nötig, um die Reaktionspartner bei der notwendigen Temperatur flüssig zu halten. Er braucht auch nur um soviel höher zu sein als die Summe der Dampfdrucke von Cyclohexan und Salpetersäure bei der Reaktionstemperatur, daß einer weiteren Dampfdruckerhöhung durch gegebenenfalls auftretende azeotrope Mehrstoffgemische Rechnung getragen wird. Unterhalb 110° sinkt der Umsatz stark ab, zugleich tritt die Bildung von Adipinsäure in den Vordergrund. Höhere Temperaturen bedingen höhere Arbeitsdrücke, ohne Ausbeuten und Umsätze wesentlich zu steigern, da gleichzeitig die Gasbildung zunimmt und die Nitro-Produkte merklich zersetzt werden.

Optimal für die Nitrierung ist eine 35proz. Salpetersäure ( $D = 1.215$ ), also interessanterweise wesentlich konzentrierter als sie für die Nitrierung nach *Konowaloff* i. allgem. verwendet wird. Zusatz von 5–10% Kalium- oder Natriumnitrat erhöht zwar nicht die Ausbeute, wohl aber den Umsatz in der Zeiteinheit auf annähernd das Doppelte. Alkali-Sulfate beeinflussen die Reaktion negativ. Aus der Beobachtung, daß ein mit Sulfaten behandeltes Reaktionsrohr seine ungünstigen Eigenschaften auch nach üblicher gründlicher Reinigung noch wochenlang behält, muß man schließen, daß dieser „Salzeffekt“ auf einer Verhinderung bzw. Förderung reaktionshemmender katalytischer Einflüsse seitens des Materiales der Gefäßwände beruht. Ähnliches ist bei der Gasphasennitrierung nach *Hass* beobachtet worden<sup>7)</sup>. Mit Salpetersäure geringerer Konzentration als 20 Gew. % sinkt zwar die Menge der gebildeten unerwünschten Nebenprodukte sehr ab, gleichzeitig aber auch der Umsatz auf ein wirtschaftlich nicht mehr tragbares Maß; höher konzentrierte Säure führt zu hohen Cyclohexan-Verlusten durch Oxydation. Wichtig ist, die Zuflußmengen so zu regeln, daß das molare Verhältnis Salpetersäure-Cyclohexan den Wert 1.33 nicht wesentlich überschreitet, da sich sonst ebenfalls die Verluste durch Gasbildung (Oxydation) steigern.

<sup>7)</sup> Franz. Pat. 866170 (Commercial Solvents Corp.); Chem. Zbl. 1941 II, 2868.

An Stelle von Salpetersäure kann man auch Stickstoffdioxid verwenden. Hierzu wurde in der beschriebenen Apparatur nur das Einleitungsrohr für die Salpetersäure bis zur tiefsten Stelle des Reaktionsturmes geführt und dort eine Vorrichtung zur feinen Zerteilung des Stickstoffdioxids vorgesehen. Als Sicherung gegen ein Zurücksteigen von Cyclohexan in die  $\text{NO}_2$ -Leitung wurde ein Kugelrückschlagventil in die Einführungsleitung eingebaut. Die Nitrierung mit  $\text{NO}_2$  verlief besonders gleichmäßig; von Vorteil ist, daß eine wäßrige Phase in nennenswerter Menge nicht auftritt und die Bildung von Adipinsäure fast gänzlich unterbleibt. Entsprechend ist die Ausbeute an Nitrocyclohexan höher.

Leider gehören aber Gemische von  $\text{NO}_2$  und niedermolekularen Kohlenwasserstoffen zu den gefährlichsten Explosivstoffen. Die Katastrophen von Zschornowitz und Bodio<sup>8)</sup> sind eine deutliche Warnung. Daher wurden auf Anweisung der Direktion des Forschungslaboratoriums der Henkel-Gruppe die Versuche in dieser Richtung nicht weitergeführt. Eine unbeabsichtigte Bildung gefährlicher Mengen solcher Gemische läßt sich mit absoluter Sicherheit niemals ausschließen.

Der Durchsatz beträgt im Mittel 20  $\text{cm}^3/\text{cm}^3$  nutzbarer Reaktionsraum/Stunde, entsprechend einer Verweilzeit von 3 min. im Reaktionsraum, was in erster Annäherung mit der Reaktionsdauer gleichgesetzt werden kann.

An Reaktionsprodukten erhält man Gas, eine wäßrige und eine ölige Phase.

Die Zusammensetzung der Reaktionsgase entspricht im groben und ganzen den bei der Nitrierung höhermolekularer Kohlenwasserstoffe beobachteten Verhältnissen<sup>1)</sup>. Die abfallende Säure scheidet beim Abkühlen Adipinsäure in der üblichen Reinheit aus. Die Mutterlaugen, die in das Verfahren zurückkehren, enthalten geringe Mengen niedermolekularer Säuren, neben Bernsteinsäure hauptsächlich Oxalsäure, die sich naturgemäß im Laufe des Verfahrens immer mehr anreichern, so daß man von Zeit zu Zeit die Abfallsäure durch Destillation aufarbeiten muß. Erfahrungsgemäß soll man den Gehalt an organischen Nebenprodukten in der Säure nicht über 10 Gew. % steigen lassen.

Das ölige Reaktionsprodukt enthält außer etwa 80% Nitro-cyclohexan eine Reihe von Nebenprodukten, von denen die folgenden isoliert wurden:

#### A) $\text{C}_6$ -Verbindungen

##### 1) niedriger siedend als Nitrocyclohexan:

- |                 |                      |
|-----------------|----------------------|
| a) Cyclohexanon | c) Cyclohexyl-nitrit |
| b) Cyclohexanol | d) Cyclohexyl-nitrat |

##### 2) höher siedend als Nitrocyclohexan:

- a)  $\Delta$  1.2-Nitro-cyclohexen, das sich größtenteils wohl erst während der Aufarbeitung bildet aus den sehr labilen
- b) Dinitro-cyclohexanen, wahrscheinlich einem Gemisch von Isomeren, aus welchem unverändert nur 1.1-Dinitro-cyclohexan isoliert wurde.
- c) höher nitrierte Verbindungen, Trinitrocyclohexane enthaltend, die jedoch wegen ihrer Zersetzlichkeit in der Wärme nicht rein abgetrennt wurden. Als ein weiteres Umwandlungsprodukt solcher und ähnlicher Verbindungen ist Pikrinsäure anzusehen, die in sehr geringer Menge aus der wäßrigen salpetersauren Phase isoliert werden konnte.

#### B) $\text{C}_{12}$ -Verbindungen

- 1) Ein Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}$  v. Fp 54°, der sich zu Dicyclohexyl hydrieren läßt.
- 2) 1.1-Dinitro-dicyclohexyl.

Die  $\text{C}_{12}$ -Verbindungen treten mengenmäßig ganz zurück. Neben den erwähnten definierten Stoffen verbleibt bei der Aufarbeitung des rohen Nitrierungsproduktes noch ein öliges, dunkel gefärbter Rückstand, der sich bei einer Temperatur  $> 140^\circ$  unter heftiger Gasentwicklung zersetzt.

### Versuchsbeschreibung

#### A. Diskontinuierliche Nitrierung.

Die Versuche wurden in einem 2 l Hochdruck-Schüttelautoklaven aus V4A-Stahl mit einem Betriebsdruck von 500 At. durchgeführt. 0,5 kg Cyclohexan wurden mit 1,17 kg  $\text{HNO}_3$  ( $D = 1.2$ ) unter Schütteln im Laufe einer Stunde auf 120° erwärmt. Dann wurde die Heizung abgestellt, da die Reaktionswärme ausreichte, um die Reaktionstemperatur

<sup>8)</sup> F. Raschig, diese Ztschr. 35, 117 [1922].

aufrecht zu halten. Der Druck stieg kontinuierlich bis auf etwa 250 At. Nach 4 h ließ man erkalten und arbeitete wie unten beschrieben auf. Es wurden dabei erhalten auf 100 Gew.-T. verbrauchtes Cyclohexan:

70 Gew.-T. Nitrocyclohexan	12 Gew.-T. Adipinsäure
7 Gew.-T. Nebenprodukte	

## B. Kontinuierliche Nitrierung

Zwei typische Beispiele aus der großen Zahl der vorliegenden Versuche:

		1	2
I. Betriebsdaten:			
Temperatur	° C	122	122
Druck	atü	4	4
Durchsatz			
Cyclohexan	g/h	470	6200
HNO <sub>3</sub> D 1.215	g/h	3200	3900
Verbrauch			
Cyclohexan	g/h	94	120
HNO <sub>3</sub> )	g/h	160	180
II. Bilanz:			
aus 100 g verbraucht, Cyclohexan			
rohes Nitrierungsprodukt	g	70	112
davon Nitrocyclohexan	g	60	89
ölige Nebenprodukte	g	10	23
Adipinsäure	g	1	44
CO <sub>2</sub>	g	20	15
% des eingesetzten Cyclohexans			
erfaßt		93	99

Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte erfolgte gewöhnlich nur zur Gewinnung eines für die Weiterverarbeitung geeigneten Nitrocyclohexans, wobei die zunächst in weiten Grenzen aufgefängene Hauptfraktion durch Lösen in Natronlauge und Wiederausfällen mit CO<sub>2</sub> gereinigt wurde. Hierbei blieben alkal unlösliche Anteile zurück, die mit Wasserdampf abgeblasen wurden. Aus diesem Destillat konnte durch Fraktionierung erhalten werden: Cyclohexanol, Cyclohexanon, Cyclohexanol-nitrit, dessen Anwesenheit schon bei der Geruchsprüfung durch seine dem Amylnitrit ähnliche starke physiologische Wirkung auffällt, und Cyclohexanol-nitrat (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N, Mol. Gew. 145.2, Ber. N 9.22, Gef. N 9.62; Kp<sub>31</sub> mm 88°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4600, d<sub>20</sub><sup>4</sup> 1.088). Aus den ersten Anteilen der Wasserdampfdestillation der alkalischen Nitrocyclohexan-Lösung schieden sich die Kristalle des erwähnten Kohlenwasserstoffes C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>, die nach dem Abpressen auf Ton und Destillieren über Natrium bei 54° schmolzen, Kp<sub>765</sub> 242° korr. (Mol. Gew. 164.3, Ber. C 87.72, H. 12.28, F 1.00; Gef. C 87.8, H 11.9, F 1.00).

Die katalytische Hydrierung mit PtO<sub>2</sub> in Eisessig lieferte Dicyclohexyl, das durch Siedepunkt, Dichte und Brechungsindex identifiziert wurde. Eine weitere Untersuchung mußte aus Materialmangel unterbleiben.

<sup>9)</sup> Die den Apparat verlassende Säure hat eine Dichte von ca. 1.14 und wird durch Zusatz von konz. HNO<sub>3</sub> wieder auf D 1.215 gebracht. Hierauf ist der Verbrauch berechnet.

Aus der im Kolben nach der Wasserdampfdestillation verbleibenden alkalischen Nitrocyclohexan-Lösung schieden sich Kristalle des 1.1.-Dinitro-dicyclohexyls Fp 218° ab, die durch Mischschmelzpunkt mit einem durch Nitrierung von Dicyclohexyl nach Grundmann<sup>1)</sup> sowie nach den Angaben der Literatur<sup>10)</sup> dargestellten Präparat identifiziert werden konnten.

Die Isolierung einheitlicher Verbindungen aus den höher als Nitrocyclohexan siedenden Anteilen stößt wegen deren leichten Zersetzlichkeit auf Schwierigkeiten. Direkte Fraktionierung ist selbst bei sehr gutem Vakuum unmöglich. Man behandelte deshalb die Rückstände mit überschüssigem wäßrigem Alkali und destillierte dann mit Wasserdampf. Das übergegangene Öl konnte in einer Spiralsäule nach Jantzen (etwa 25 theoretischen Böden entsprechend) in zwei Hauptfraktionen zerlegt werden Kp<sub>13</sub> mm 94–99° und Kp<sub>13</sub> mm 122–124°. Die erstere erwies sich durch ihre physikalischen Konstanten, den stark tränenreizenden Geruch und die Unfähigkeit zur Bildung eines Alkalisalzes als Δ1.2-Nitrocyclohexen. Unter den in der nachfolgenden Arbeit<sup>2)</sup> beschriebenen Bedingungen konnte sie mit guter Ausbeute zu Cyclohexanon-oxim reduziert werden. Wieland<sup>11)</sup> hat nachgewiesen, daß 1.2-Dinitrocyclohexan bereits beim Behandeln mit Alkali in der Kälte in Δ1.2-Nitrocyclohexen übergeht. Das Auftreten der ungesättigten Nitro-Verbindung in dieser Fraktion deutet also auf das Vorliegen von 1.2-Dinitrocyclohexan im ursprünglichen Reaktionsprodukt hin. Nach den Untersuchungen von Asinger<sup>12)</sup> über den Verlauf der Nitrierung in der aliphatischen Reihe ist es sehr wahrscheinlich, daß auch beim Cyclohexan die sämtlichen möglichen Dinitro-Verbindungen nach statistischen Gesetzen gleich häufig entstehen. Entweder gehen sie unter den Reaktionsbedingungen ebenfalls in Δ1.2-Nitrocyclohexan über oder sie befinden sich in den bei der Alkalibehandlung reichlich ausfallenden harzigen Rückständen.

Δ1.2-Nitrocyclohexen findet sich jedenfalls in der ursprünglichen Nitrocyclohexan-Fraktion, in der es seinem Siedepunkt nach auftreten sollte, nur in äußerst geringer Menge, kann aber daraus mit einer gut wirkenden Kolonne abgetrennt werden, so daß sein Auftreten auch als ursprüngliches Nitrierungsprodukt gesichert erscheint.

Die zweite Fraktion schmolz bei 34–34.5° und konnte mit auf anderem Wege<sup>13)</sup> dargestellten 1.1-Dinitrocyclohexan identifiziert werden. Diese beiden Verbindungen machen zusammen ca. 50% der höher als Nitrocyclohexan siedenden Anteile aus, der Rest ist offenbar durch die Polymerisation der Nitro-olefine stark verharzt, sein Stickstoff-Gehalt deutet aber auf das Vorliegen von höher nitrierten Produkten hin.

Der Inhalt dieser Arbeit ist von den Deutschen Hydrierwerken A. G. zum Gegenstand einer Reihe von Patentanmeldungen gemacht worden.

Eingeg. am 16. Februar 1949. [A 278]

<sup>10)</sup> S. Nametkin, Chem. Ztrbl. 1910 11, 1376.

<sup>11)</sup> H. Wieland u. E. Blümich, Liebigs Ann. Chem. 424, 87 [1921].

<sup>12)</sup> F. Asinger, Ber. dtsch. Chem. Ges. 77, 73 [1944].

<sup>13)</sup> S. Nametkin, Chem. Zbl. 1910, 11, 1377.

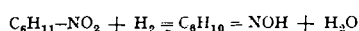
# Über die partielle Reduktion von Nitro-cyclohexan

Von Prof. Dr. CH. GRUNDMANN

Aus dem ehemaligen Forschungslaboratorium der Henkel-Gruppe Rodleben bei Dessau-Roßlau\*)

Die katalytische Reduktion des Nitro-cyclohexans zum Cyclohexanon-oxim in flüssiger Phase wurde untersucht. Hierfür wurden neuartige Ag-haltige Mischkontakte als besonders geeignet befunden.

In der vorangehenden Arbeit<sup>1)</sup> haben Grundmann und Haldenwanger die Gesichtspunkte skizziert, unter denen die partielle Reduktion des Nitrocyclohexans zum Cyclohexanonoxim von besonderem technischen Interesse ist. Die Reaktion ist



an sich seit langem bekannt<sup>2)</sup>. Als Reduktionsmittel ist Zinn-(II)-chlorid in stark salzsaurer Lösung verwandt worden, in welche man die wäßrige Lösung des Kaliumsalzes des Nitrocyclohexans eintropfen ließ.

<sup>\*)</sup> Vorgetragen auf d. Tagung d. Ostdeutschen Chemiedozenten in Rostock am 17. 7. 1948; Forschg. u. Fortschr. 24, 1. Sonderheft 18 [1948].

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. 62, 556 [1950].

<sup>2)</sup> M. Konowalow, Chem. Zbl. 1899, I, 597.

Obleich eine befriedigende technische Lösung dieses Problems nur in einem katalytischen Reduktionsverfahren liegen kann, wurden zunächst einige der bekannten und in ähnlichen Fällen erprobten Reduktionsmittel angewandt. Natrium und Alkohol, die höhermolekulare aliphatische sekundäre Nitroparaffine befriedigend zu den entsprechenden Oximen reduzieren<sup>3)</sup>, lieferten nur Spuren von Cyclohexanonoxim. Ebenso versagten Natrium-Amalgam, Aluminium-Amalgam, Zink und Essigsäure, Eisen(II)-hydroxyd und Natriumhydrosulfit, die, wenn überhaupt, nur Ausbeuten von einigen % d. Th. an Oxim ergaben. Mit dem letztgenannten Reduktions-

<sup>3)</sup> Ch. Grundmann, diese Ztschr. 56, 159 [1943].