

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. Nitrocylohexan 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 Nitrocylohexan .....	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 Nitrocylohexans, wobei die zunächst in weiten Grenzen aufgefangene Hauptfraktion durch Lösen in Natronlauge und Wiederausfällen mit CO<sub>2</sub> gereinigt wurde. Hierbei blieben alkaliumlösliche 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>40</sub> 1.088). Aus den ersten Anteilen der Wasserdampfdestillation der alkalischen Nitrocylohexan-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>755</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.

\*) 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 Nitrocylohexan-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 Nitrocylohexan siedenden Anteilen stößt wegen deren leichten Zersetzungskräften 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>18</sub> mm 94–99° und Kp<sub>18</sub> mm 122–124°. Die erstere erwies sich durch ihre physikalischen Konstanten, den stark tränkreizenden Geruch und die Unfähigkeit zur Bildung eines Alkalosalzes als Δ1.2-Nitrocylohexen. 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-Dinitrocylohexan bereits beim Behandeln mit Alkali in der Kälte in Δ1.2-Nitrocylohexen übergeht. Das Auftreten der ungesättigten Nitro-Verbindung in dieser Fraktion deutet also auf das Vorliegen von 1.2-Dinitrocylohexan 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-Nitrocylohexan über oder sie befinden sich in den bei der Alkalibehandlung reichlich ausfallenden harzigen Rückständen.

Δ1.2.-Nitrocylohexen findet sich jedenfalls in der ursprünglichen Nitrocylohexan-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-Dinitrocylohexan identifiziert werden. Diese beiden Verbindungen machen zusammen ca. 50% der höher als Nitrocylohexan 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. Ztbl. 1910 II, 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, II, 1377.

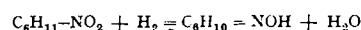
## Über die partielle Reduktion von Nitro-cyclohexan

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 Halderwanger die Gesichtspunkte skizziert, unter denen die partielle Reduktion des Nitrocylohexans zum Cyclohexanon-oxim von besonderem technischen Interesse ist. Die Reaktion ist



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

\*) Vorgetragen auf d. Tagung d. Ostdeutschen Chemiedozenten in Rostock am 17. 7. 1948; *Fortschr. 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.

Obgleich 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 Natriumhydroxylsulfat, 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].

Nr.	Katalysator: Zusammensetzung	Menge	Lösungsmittel	Temp.	Druck atü	Versuchs- dauer h	Reaktionsprodukte		
							Oxim d. % Th.	Sonstige	
4	Raney-Ni	15 g	100 cm <sup>3</sup> Alkoh.	30–40°	30	3	0	Cyclohexylamin	
7	"	15 g	—	150–160°	30	11	0	Dicyclohexylamin neben unverändertem Ausgangsprodukt	
9	"	15 g	wäsr. KOH	30°	12	6	0		
5	Ni <sup>4)</sup>	20 g	100 cm <sup>3</sup> Alkoh.	110–120°	60	7	Spuren	Cyclohexylamin	
16	Ni-Cr I <sup>5)</sup>	20 g	50 cm <sup>3</sup> Methanol	150°	60	2	Spuren		
12	Ni-Cr II <sup>5)</sup>	25 g	100 cm <sup>3</sup> Alkoh.	70°	60	5	5		
14	Co-Cr	20 g	50 cm <sup>3</sup> Methanol	140–150°	60	5	Spuren	"	
15	Co <sup>6)</sup>	20 g	50 cm <sup>3</sup> Methanol	170°	60	12	3,5	"	

Tabelle 1  
Hydrierung von Nitrocyclohexan mit nickel-haltigen Katalysatoren

mittel wurden etwa 15% Cyclohexyl-hydroxylamin erhalten. (Fp 130–131°, asbestos-ähnliche Nadeln aus Methanol; C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>ON, Mol. Gew., 115,2, Ber. C 62,57, H 11,38, N 12,16; Gef. C 62,4, H 11,0, N 12,1, 12,3).

Doch auch der Übergang zur katalytischen Hydrierung mit Nickel-Kontakten und Wasserstoff bei erhöhter Temperatur und hohem Druck brachte bald die Erkenntnis, daß keiner der zur Verfügung stehenden technisch gebräuchlichen Hydrierungskatalysatoren bessere Ergebnisse als die oben erwähnten chemischen Reduktionsmethoden lieferte. Unsere Erfahrungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Diese Versuche wurden einheitlich in einem 250 cm<sup>3</sup>-Schüttelautoklav aus V2A-Stahl mit je 50 g Nitrocyclohexan durchgeführt bis zur Aufnahme des berechneten H<sub>2</sub>-Volumens bzw. zur Beendigung der Reaktion. Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte erfolgte durch Destillation im Vakuum. Da das Cyclohexanoxim ein in konz. Kalilauge sehr schwer lösliches Kaliumsalz bildet, das sich beim Vermischen oxim-haltiger Fraktionen mit 50 proz. Kalilauge alsbald in fettig glänzenden Blättchen abscheidet, konnten auch sehr kleine Mengen Oxim isoliert werden. Durch Lösen in wenig Wasser und vorsichtiges Neutralisieren mit verdünnter Mineralsäure läßt sich das Oxim daraus praktisch verlustfrei regenerieren.

Die in Tabelle 2 dargestellten Ergebnisse mit kupfer-haltigen Hydrierungskatalysatoren waren zunächst kaum ermutigender. Erst als zu oxydischen Mehrstoffkatalysatoren, die gleichzeitig noch Zink und Chrom enthielten, übergegangen wurde, konnten nennenswerte Mengen Oxim erhalten werden. Günstig war ein weiterer Zusatz von Mangan. Offenbar nachteilig für die Oxim-Bildung sind aber die bei diesen Kontakten notwendigen hohen Reaktionstemperaturen, wodurch außer Oxim viel hochsiedende Nebenprodukte und Harze entstanden. Die Bildung von Aminen tritt ziemlich in den Hintergrund.

Nr.	Katalysator	Temp.	Druck atü	Ver- suchs- dauer h	Reaktionsprodukte:		
					Oxim % d.Th.	Sonstige	
28	CuCO <sub>3</sub>	150°	100	2	0	Cyclohexylamin	
29	Cu-Zn-CO <sub>3</sub>	140°	100	5	7		
23	Cu-Cd-O	160°	200	5 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	2	viel Harze	
22	Cu-Cr-O <sup>8)</sup>	160°	100	7	5		
31	Cu-Zn-Cr-O <sup>8)</sup>	150°	100	3 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	14		
43	Cu-Zn-Mn-Cr-O	135°	100	9	26	unverändertes Nitrocyclohexan; Cyclohexylamin	
36	Zn-Cr-O	160°	100	8	0	keine Reaktion	

Tabelle 2  
Hydrierung von Nitrocyclohexan mit kupfer-haltigen Katalysatoren<sup>7)</sup>

Ein entscheidender Fortschritt wurde durch den Übergang zu silber-haltigen Katalysatoren erzielt, wobei sich die gleichzeitige Anwesenheit von Chrom und Zink aus den zahlreichen in Tabelle 3 zusammengestellten Versuchen als optimal ergab.

Der Einfluß von Trägersubstanzen erwies sich in verschiedenen Versuchen als nicht erheblich. Durch Thallium läßt sich Silber nicht ersetzen, die Anwesenheit von Mangan liefert hochaktive Katalysatoren, allerdings auf Kosten der Selektivität. Cadmium an Stelle von Zink, und Vanadin oder Molybdän an Stelle von Chrom sind ungünstig, ebenso stören Blei und Zinn.

Nr.	Katalysator	Temp.	Druck atü	Ver- suchs- dauer h	Reaktionsprodukte:		
					Oxim % d.Th. <sup>11)</sup>	Sonstige	
80	Ag-Cr-O	80°	150	5	28	Cyclohexylhydroxylamin	
32	Ag-Cu-Cr-O	105°	100	11 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	38		
44	Ag-Zn-Cr-O	95°	50	18	64		
40	Ag-Cd-Cr-O	120°	200	8	0	hydriert nicht	
54	Ag-Mn-Cr-O	105°	150	8 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	41		
68	Ag-Pb-Cr-O	150°	150	13	38		
69	Ag-Sn-Cr-O	90°	150	8	8		
83	Ag-Tl-Cr-O	130°	150	5	49		
71	Tl-Zn-Cr-O	160°	150	8	0	keine Reaktion	
47	Ag-Zn-Mo-O	150°	150	8	0		
48	Ag-Zn-V-O	140°	150	8	0		
34	Ag-Cu-Zn-CO <sub>3</sub>	120°	100	9	31		
50	Ag-Mn-Zn-CO <sub>3</sub>	140°	150	13	1	Cyclohexylamin u. Nitrocyclohexan	
76	Ag-Ba-Cr-O	150°	150	8	0	hydriert nicht	
37	Ag-Cu-Zn-Cr-O	90°	100	11 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	42		
41	Ag-Cu-Cd-Cr-O	105°	200	9	29		
42	Ag-Mn-Zn-Cr-O <sup>112)</sup>	70°	120	3	32	Cyclohexylamin Nitrocyclohexan	
67	Ag-Mn-Zn-Cr-O <sup>112)</sup>	80°	150	7	48	17% Cyclohexylhydroxylamin	
39	Ag-Cr-O auf Kieselgur	115°	100	13 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	49		
82	Ag-Cr-O auf Kohle	160°	150	13	4		
46	Ag-Mn-Cr-O auf Kieselgur	90°	150	6	50		
49	Ag-Zn-Cr-O auf Kieselgur	115	150	11	19		
51	Ag-Zn-Cr-O auf Talcum	100	150	4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	45		
56	Ag-Mn-Zn-Cr-O auf Talcum	115°	150	11	58		

Tabelle 3  
Hydrierung von Nitrocyclohexan mit silber-haltigen Katalysatoren<sup>10)</sup>

Die weitere Entwicklung der Silber-Zink-Chromoxyd-Katalysatoren wurde im Hinblick sowohl auf die Verbesserung der Ausbeuten, als auch auf die Erhöhung der zunächst noch völlig ungenügenden Lebensdauer der Kontakte geführt. Ausschnitte aus den Versuchen bringt Tabelle 4. Durch Behandeln mit Essigsäure konnten die Katalysatoren nach H. Adkins aktiviert werden<sup>14)</sup>, so daß die Katalysatormenge für den oben angegebenen Standartansatz auf  $1/_{10}$  gesenkt werden konnte. Bei größeren Ansätzen kann man noch weiter, bis auf 2% des eingesetzten Nitrocyclohexans, heruntergehen. Durch diese Aktivierung wird aber gleichzeitig auch das Auftreten von Cyclohexyl-hydroxylamin als Nebenprodukt begünstigt. Die Erhöhung der Lebensdauer ließ sich durch Zusätze von Barium, Strontium oder Calcium erreichen. Die Hydriergeschwindigkeit läßt nach den

<sup>10)</sup> Versuchsanordnung wie Tabelle 2.

<sup>11)</sup> Bei diesen Versuchen pflegte die Oxim-Fraktion nach der Destillation im Vakuum meist sofort zu erstarren. Man saugte nach Abkühlen auf 0° ab, wusch mit Petroläther und isolierte den Rest des Oxims aus den Mutterlaugen wie oben beschrieben über das Kaliumsalz.

<sup>12)</sup> Der Katalysator I enthält Zn und Mn im Molverhältnis 1:1, der Katalysator II im Verhältnis 10:1.

<sup>13)</sup> Nur 2,5 g Katalysator.

<sup>14)</sup> Vergl. Ch. Grundmann, diese Ztschr. 54, 469 [1941].

ersten Ansätzen allerdings erheblich nach, ohne daß aber die Ausbeuten darunter leiden, im Gegenteil, die anfänglich stets zu beobachtende Bildung von Cyclohexyl-hydroxylamin verschwindet bei wiederholter Verwendung gebrauchter Kontakte vollständig.

Nr.	Katalysator	Temp.	Druck atü	Ver- suchs- dauer h	Reaktionsprodukte: Oxim (% d. Th.)	Sonstige
66	Ag-Zn-Cr-O <sup>13)</sup> aktiviert	105°	150	9	70	
94	Ag-Zn-Cr-O aktiviert u. mit Ba stabilisiert, der regenerierte Katalysator wurde wieder verwendet			4½	56	Cyclohexyl- hydroxylamin
95		100°	150	6½	70	
97				9½	69	
99				13	65	
101				15	66	
89	Ag-Zn-Cr-O aktiviert u. mit Ca stabilisiert der regenerierte Katalysator wurde wieder verwendet	100°	150	1½	52	Cyclohexyl- hydroxylamin
91				3	66	
92				6	66	
93				11	67	
98				7	65	
100				12	60	

Tabelle 4. Hydrierung von Nitrocyclohexan mit Silber-Zink-Chromoxyd-Katalysatoren<sup>10)</sup>

Ein brauchbarer Katalysator läßt sich wie folgt herstellen: 3,4 g Silbernitrat, 4,7 g Calciumnitrat ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ ) und 47 g Zinknitrat ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ ) werden in 200 cm<sup>3</sup> destilliertem Wasser heiß gelöst, nötigenfalls filtriert und durch Eingießen einer Lösung von 25,2 g Ammoniumbichromat in 150 cm<sup>3</sup> destilliertem Wasser, der 30 cm<sup>3</sup> konz. Ammoniak zugefügt wurden, in dünnem Strahl unter Umrühren heiß gefällt. Man saugt sofort ab, wäscht mit destilliertem Wasser und bringt nutschentrocknen in den Muffelofen und erhitzt 1½ Stunden auf 350–400°. Nach dem Erkalten wird im Mörser mit 200 cm<sup>3</sup> 2 n Essigsäure fein verrieben, nach 10 min abgesaugt und nochmals in gleicher Weise behandelt. Zum Schluß wird mit destilliertem Wasser gründlich ausgewaschen und bei 100° getrocknet, wobei man etwa 20 g eines dunkel-schokoladenbraunen Pulvers erhält.

Der Einfluß des Lösungsmittels auf den Verlauf der Hydrierung wurde an einigen Katalysatoren studiert (Tabelle 5), in allen Fällen wurden die in Methanol erreichbaren Ausbeuten von keinem anderen Lösungsmittel übertroffen, so daß prinzipiell alle übrigen neu dargestellten Kontakte in diesem Lösungsmittel untersucht worden sind. Nicht mit Wasser mischbare

Lösungsmittel ergaben stets schlechte Ausbeuten, da bei dem angewandten diskontinuierlichen Verfahren das gebildete Reaktionswasser offenbar durch Verschmierung des Katalysators störte.

Als Reaktionstemperatur ist stets die zur Beendigung der Hydrierung notwendige angegeben, der Eintritt der Reaktion erfolgte meist 10–20° tiefer. Der oben beschriebene Katalysator arbeitet gut bei 90–110°. Die oft angegebenen hohen Drücke sind nicht wesentlich, sondern wurden nur bequemlichkeitshalber angewandt, um die zur Hydrierung notwendige Wasserstoffmenge mit einer Füllung im Autoklaven unterzubringen. Die beschriebenen Kontakte arbeiten mit den gleichen Ergebnissen bereits bei 40–50 Atü.

Nr.	Katalysator	Lösungsmittel	Temp.	Druck atü	Dauer h	Ausb. an Oxim % d. Th.
22	Cu-Cr-O nach Adkins	Methanol	160°	100	7	5
25	"	Äther	160°	100	2½	0
26	"	Cyclohexan	160°	100	2	1,5
44	Ag-Zn-Cr-O	Methanol	95°	50	18	64
61		Äthanol	140°	50	18	39
60		Isopropanol	140°	50	18	52
59		Äther	140°	50	14	55
58		Tetrahydrofuran	140°	50	14	12
66	Ag-Zn-Cr-O aktiviert	Methanol	105°	150	9	70
70	"	Äther	100°	150	16	64

Tabelle 5. Einfluß des Lösungsmittels auf die Hydrierung von Nitrocyclohexan zu Cyclohexanonoxim

Abschließend muß erwähnt werden, daß die hier beschriebenen Kontakte selektiv wirksam sind. Während mit dem Ag-Zn-Cr-O-Kontakt die Hydrierung von Nitrocyclopentan zu Cyclopentanon-oxim mit etwa den gleichen Ausbeuten glatt gelingt, versagt der Katalysator bereits bei Nitrobenzol, wo neben unangegriffenem Ausgangsmaterial nur Anilin erhalten wurde. Es ist aber bekannt, daß es mit geeigneten Katalysatoren anderer Art durchaus möglich ist, Nitrobenzol partiell zu reduzieren, z. B. zu Phenylhydroxylamin. Die hier beschriebenen Silber-Zink-Chromoxyd-Katalysatoren scheinen demnach spezifisch auf Reduktion aliphatischer Nitro-Gruppen zu Oximino-Gruppen eingestellt zu sein.

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

Eingeg. am 16. Februar 1939 [A 279]

## Komplexchemische Reaktionen in Wasser und in flüssigem Ammoniak II

### II. Komplexchemische Reaktionen in flüssigem Ammoniak

Von Prof. Dr. O. SCHMITZ-DUMONT, Bonn. Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Nachdem im ersten Teil der vorliegenden Arbeit die komplexchemischen Reaktionen in wäßriger Lösung behandelt wurden, wird hier gezeigt, daß zwischen dem Aquo- und dem Ammono-System bereits weitgehende Parallelen erkennbar sind, obwohl die Untersuchungen in flüssigem NH<sub>3</sub> sich erst im Anfangsstadium befinden und die präparativen Forschungen noch nicht abgeschlossen sind.

- |                         |  |  |
|-------------------------|--|--|
| 1. Ammoniakat-Bildung   | 4. Ammonolyse nicht salzartiger (flüchtiger)<br>Halogenide | 6. Austausch von Aquomolekülen<br>gegen Ammoniak |
| 2. Ammonisierung        | 5. Bildung von Amidokomplexen (Amphoterie)                 | 7. Zusammenfassung                               |
| 3. Additive Salzbildung |  |  |

Im ersten Teil dieser Abhandlung\*) haben wir uns mit den in wäßriger Lösung vorsichgehenden komplexchemischen Reaktionen befaßt. Wir wollen nun sehen, inwieweit die besprochenen Reaktionen des Aquosystems in flüssigem Ammoniak als Reaktionsmedium ihr Analogon finden.

Die Analogie zwischen Wasser und flüssigem Ammoniak besteht zunächst in deren Eigenschaften, als Dielektrikum zu wirken und Ionensolvate zu bilden, dem zur Folge eine dissoziierende Wirkung auf gelöste Elektrolyte ausgeübt wird, so daß in flüssigem Ammoniak ebenso wie in Wasser ausgesprochene Ionenreaktionen vollzogen werden können. Ferner besitzt flüssiges Ammoniak eine, wenn auch gegenüber dem Wasser

\*) Vgl. diese Ztschr. 62, 212 (1950).

außerordentlich viel geringere Eigendisssoziation:  $\text{NH}_3 + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_2^- + \text{NH}_4^+$  (Ionenprodukt:  $[\text{NH}_2^-] \cdot [\text{NH}_4^+] = 1,9 \cdot 10^{-33}$ ). Die NH<sub>2</sub>-Ionen entsprechen im Aquosystem den OH- und die NH<sub>4</sub>-Ionen den Hydroxonium-Ionen H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. Danach besitzen die in flüssigem Ammoniak löslichen Alkaliamide Basen- und die Ammoniumsalze Säurefunktion, so daß sich der Typ der Neutralisationsreaktionen als Umkehr der Eigendisssoziation des Ammoniaks, d. h. als Vereinigung von NH<sub>2</sub><sup>-</sup> mit NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ergibt. Hier werden nur diejenigen in flüssigem Ammoniak möglichen komplexchemischen Reaktionen betrachtet, bei denen die NH<sub>3</sub>-Moleküle allein (Anlagerungs-, Einlagerungs- oder Austauschreaktionen) oder ihre Dissoziationsprodukte NH<sub>2</sub><sup>-</sup> und NH<sub>4</sub><sup>+</sup> eine wesentliche Rolle spielen.