

Zentimeter aus<sup>4)</sup>). Die Empfindlichkeit bei diesen Versuchen lag bei etwa 0,4 µg Sauerstoff pro cm Instrumentenausschlag, entsprechend  $2 \times 10^{-8}$  Ampere bei einer Meßelektrodenoberfläche von 1 cm<sup>2</sup>. Nach neuen und noch nicht veröffentlichten Untersuchungen liefert ein Blitz von  $10^{-5}$  sec bereits eine genau meßbare Sauerstoff-Erhöhung durch Photosynthese.

### 3. Ausblick auf weitere Anwendungen

Falls man versuchen will, etwas über die Weiterentwicklung der elektrochemischen Sauerstoff-Bestimmung auszusagen, so scheint der Schwerpunkt, abgesehen von der reinen Chemie<sup>16)</sup>, in biologischen und den biochemisch-medizinischen Grenzgebieten zu liegen.

Ein Vergleich mit der Polarographie führt zu folgenden Ergebnissen. Durch sorgfältige Auswertung der Polarogramme, günstige Dimensionierung der Quecksilbertropfapparat und Verwendung eines sehr empfindlichen Galvanometers ( $4,3 \cdot 10^{-10}$  A/mm bei 1 m Skalenabstand) erhält Bartels<sup>17)</sup> für eine Sauerstoff-Konzentrationsänderung von 7000 µg/l im Extremfall einen Stromzuwachs von 1,8 µA.

<sup>16)</sup> Auch die Messung in alkoholischen Lösungen und Mischungen von Alkohol mit anderen organischen Lösungsmitteln ist neuerdings gelungen.

<sup>17)</sup> Bartels: „Best. des physikal. gelösten Sauerstoffs in biolog. Flüssigkeiten mit d. Quecksilbertropfelektrode“, Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere 252, 264 [1950].

Die Empfindlichkeit der elektrochemischen Sauerstoff-Messung ist von der Größe der Meßelektrode abhängig. Pro cm<sup>2</sup> Elektrodenoberfläche erhält man bei Luft sättigung (9,3 mg O<sub>2</sub>/l bei 20 °C) zwischen etwa 300 und 1000 Mikroampere. Diese Unterschiede sind in erster Linie von der Anode, aber auch etwas von den sonstigen Versuchsbedingungen abhängig. Die erreichbare Empfindlichkeit genügt den höchsten Ansprüchen und kann bei geringen Sauerstoff-Gehalten außerordentlich gesteigert werden. Denn hier kann man die Elektrodenoberfläche sehr groß wählen, ohne auf eine geradlinige Eichkurve zu verzichten. Bei 150 cm<sup>2</sup> Elektrodenoberfläche wurde für 0,001 mg O<sub>2</sub>/l (1 µg/l) eine Stromstärke von 10 Mikroampere erhalten. Bei Verwendung eines Lichtzeigergerätes (MG 3 von Bruno Lange), welches für  $2 \times 10^{-9}$  Ampere 2 mm Ausschlag liefert, liegt hiernach die Empfindlichkeitsgrenze bei etwa  $10^{-10}$  g Sauerstoff im Liter.

Die Empfindlichkeit der elektrochemischen Messung ist also sehr viel größer, was (auch im Vergleich mit der Manometrie) um so mehr in Erscheinung tritt, je geringer die zu messenden Sauerstoff-Konzentrationen sind. Die behandelten Beispiele zeigen das außergewöhnlich große Anwendungsgebiet der Methodik. Man wird erwarten dürfen, daß sich die elektrochemische Sauerstoff-Bestimmung auch auf weiteren Gebieten der Forschung und Technik bewährt.

Eingeg. am 28. März 1955 [A 648]

## Nitrierung gesättigter Kohlenwasserstoffe mit Stickstoffdioxid in flüssiger Phase

Von Dr. G. GEISELER

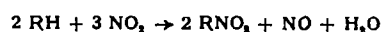
Aus der Organischen Abteilung der Leuna-Werke, Leuna-Merseburg

Es wird gezeigt, daß sich in flüssiger Phase und kontinuierlichem Betrieb gesättigte Kohlenwasserstoffe mit NO<sub>2</sub> bei Temperaturen zwischen 150 und 200° und unter Drucken oberhalb 20 atm mit guten Ausbeuten und großen Raumgeschwindigkeiten nitrieren lassen.

Nachdem es H. B. Hass und Mitarbeitern<sup>1)</sup> gelungen war, die gasförmigen Paraffinkohlenwasserstoffe durch Einwirkung von Salpetersäure in der Dampfphase direkt in Nitro-kohlenwasserstoffe überzuführen und Ch. Grundmann<sup>2)</sup> zeigen konnte, daß sich auch die flüssigen höhermolekularen Homologen durch Einblasen von überhitztem Salpetersäure-Dampf ohne Schwierigkeit nitrieren lassen, setzte eine lebhaft entwickelte Entwicklung der Chemie der Nitro-kohlenwasserstoffe ein. Der zunehmenden Bedeutung der Nitro-kohlenwasserstoffe Rechnung tragend, sei ein in den Leuna-Werken entwickeltes Verfahren zur Nitrierung gesättigter Kohlenwasserstoffe mit Stickstoffdioxid in flüssiger Phase beschrieben und über einige allgemein interessierende Ergebnisse berichtet<sup>3)</sup>.

Flüssiges Stickstoffdioxid löst sich in gesättigten Kohlenwasserstoffen in jedem Mischverhältnis, ohne mit ihnen bei Normaltemperaturen mit meßbarer Geschwindigkeit zu reagieren. Es ist also möglich sehr einfach dadurch zu nitrieren, daß man geeignete nicht explosive Mischungen aus dem zu nitrierenden Kohlenwasserstoff und Stickstoffdioxid unter Druck durch ein auf Reaktionstemperatur geheiztes Rohr leitet. Dabei verläuft die

Reaktion bei Einhaltung optimaler Bedingungen weitgehend nach der Bruttogleichung:



### Reaktionsverlauf und Ausbeuten

Bild 1 zeigt das Schema einer kleinen Versuchsanordnung. Das Nitriergemisch wird in die hintereinander geschalteten, als Vorratsbehälter dienenden, aus V2A gefertigten Druckgefäße G<sub>1</sub> und G<sub>2</sub> eingefüllt und mittels komprimierten Stickstoffs als Schiebegas durch den auf Reaktionstemperatur geheizten Reaktor R gedrückt. Der Reaktor besteht aus einem 1 m langen V2A-Rohr von 4 mm lichter Weite und wird zur guten Wärmeabfuhr bei möglichst konstanter Temperatur mit heißem Druckwasser geheizt bzw. gekühlt. Diese Art der Wärmeabfuhr hat sich am besten bewährt, insbes. bei höheren Konzentrationen an Stickstoffdioxid im Nitriergemisch und bei großen Strömungsgeschwindigkeiten. Die pro Mol Nitro-kohlenwasserstoff frei werdende Reaktionswärme liegt im Mittel bei etwa 32,5 kcal. Die Nitrierungsprodukte werden durch den nachgeschalteten Kühler K auf Normaltemperatur herabgekühlt. Durch ein Entspannungsventil wird der Geschwindigkeitsfluß reguliert. Die flüssigen Produkte werden in dem gradierten Meßgefäß M aufgefangen und die Reaktionsgase einem Gasometer oder der Abgasleitung zugeführt. Diese Versuchsanordnung erlaubt auch bei großen Strömungsgeschwindigkeiten ein kontinuierliches Arbeiten über längere Zeiten, da ein stetiges Nachfüllen von Nitriergemisch möglich ist.

Die optimalen Reaktionstemperaturen liegen für die einzelnen Kohlenwasserstoffe durchweg zwischen 150 und 220 °C. Der Arbeitsdruck ist vom Dampfdruck der

<sup>1)</sup> H. B. Hass u. Mitarb., Ind. Engng. Chem. 28, 339 [1936]; 30, 67 [1938]; 31, 648 [1939]; 32, 427 [1940]; 33, 1138 [1941]; 34, 300 [1942]; 39, 919 [1947]; 39, 817 [1947].

<sup>2)</sup> Ch. Grundmann, diese Ztschr. 56, 159 [1943]; 62, 556 [1950].

<sup>3)</sup> G. Geiseler, DBP. 864991, siehe Chem. Zbl. 1953, 5253.

an der Reaktion teilnehmenden Komponenten abhängig. Er soll oberhalb 20 atm liegen, und zwar deshalb, weil bei zu niedrigem Druck das sich über der Flüssigphase befindliche Dampfvolumen aus noch nicht umgesetztem  $\text{NO}_2$  und den gebildeten Reaktionsgasen  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  und  $\text{CO}_2$  einen nicht unerheblichen Teil des Reaktors für die Nitrierung ausschaltet. Völlig ausreichend für alle Nitrierungen ist ein Druck von 40 atm. Das flüssige Reaktionsprodukt fällt in zwei Phasen an, einer hellgelben öligen und einer wässrigen. Die ölige obere Schicht setzt sich zusammen aus dem nicht umgesetzten Kohlenwasserstoff, den gebildeten

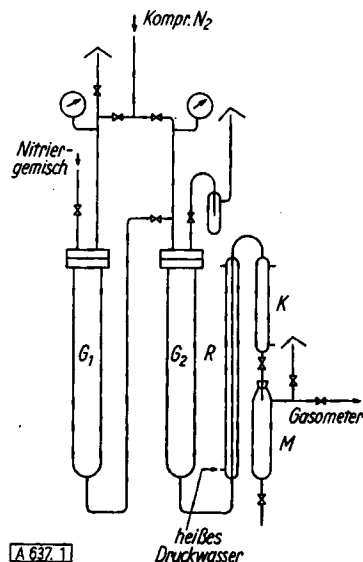


Bild 1  
Schema einer Apparatur zum Nitrieren von gesättigten Kohlenwasserstoffen mit  $\text{NO}_2$  unter Druck

Nitro-Verbindungen bzw. Nitriten und den Oxydationsprodukten, hauptsächlich Alkoholen, Ketonen und Säuren. Die wässrige untere Schicht besteht aus dem Reaktionswasser, das geringe Mengen Salpetersäure sowie niedermolekulare Carbonsäuren enthält. Die Ausbeute ist je nach Art des zu nitrierenden Kohlenwasserstoffes bei vorgegebener Temperatur abhängig von der Raumgeschwindigkeit (Vol. Nitriergemisch/Vol. Reaktionsraum/h). Wird die Ausbeute an Roh-Nitrokohlenwasserstoffen gegen die Raumgeschwindigkeit aufgetragen, so ergeben sich Kurven mit ausgeprägtem Maximum. Ihr Anstieg ist charakteristisch für die thermische Stabilität der Nitro-kohlenwasserstoffe, die sich unter Nitrierbedingungen bereits mit meßbarer Geschwindigkeit zersetzen. Je länger der gebildete Nitro-kohlenwasserstoff im Reaktionsraum verbleibt, um so stärker ist der Abbau; je thermisch instabiler er ist, um so steiler steigt die Kurve bis zum Maximum an. Der

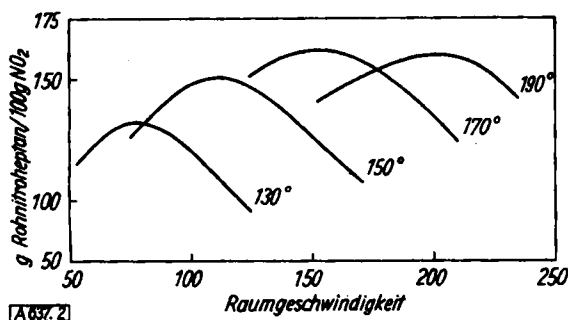


Bild 2  
Nitrierung von n-Heptan, Ausbeute in Abhängigkeit von der Raumgeschwindigkeit (Vol. Nitriergemisch 1 Vol. Reaktionsraum/h). Nitriergemisch: Heptan:  $\text{NO}_2 = 0,175$  (Vol.-Teile)

Abstieg der Kurve wird durch den unvollständigen Umsatz verursacht. In den Bildern 2 und 3 ist für n-Heptan bzw. 2,2,4-Trimethylpentan (Isooctan) die Abhängigkeit der Ausbeute von der Raumgeschwindigkeit für verschiedene Temperaturen dargestellt. Wie zu erkennen ist,

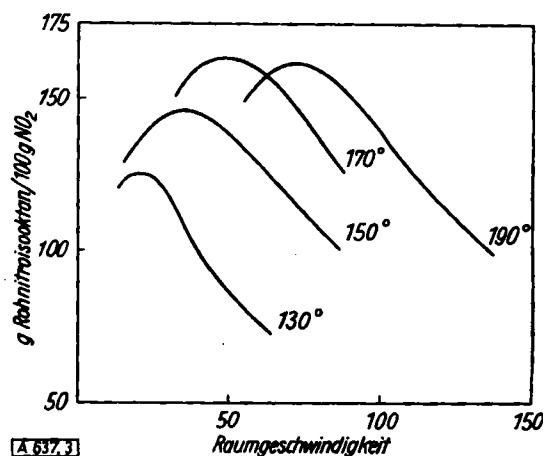


Bild 3  
Nitrierung von Isooctan, Ausbeute in Abhängigkeit von der Raumgeschwindigkeit (Vol. Nitriergemisch/Vol. Reaktionsraum/h). Isooctan:  $\text{NO}_2 = 1:0,175$  (Vol.-Teile)

wird die Ausbeute an Roh-Nitrokohlenwasserstoff mit fallender Temperatur kleiner. Dies wird dadurch verursacht, daß bei tieferen Temperaturen die Oxydation gegenüber der Nitrierung stärker in Erscheinung tritt. Auch die Zusammensetzung des Abgases ist eine Funktion von Temperatur und Verweilzeit. Bild 4 zeigt für den Fall der Heptan-Nitrierung bei 170 °C und 40 atm unter Verwendung

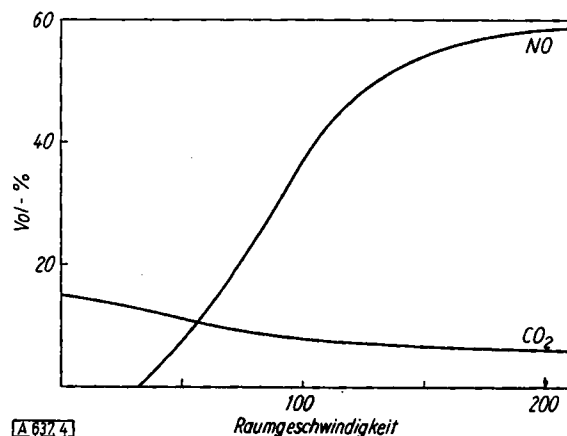
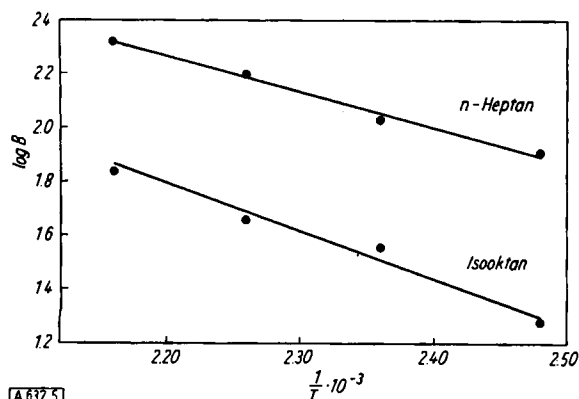


Bild 4  
Abhängigkeit der Abgaszusammensetzung von der Raumgeschwindigkeit bei der Nitrierung von n-Heptan. Temp. 170 °C. Nitriergemisch: n-Heptan:  $\text{NO}_2 = 1:0,175$  (Vol.-Teile)

eines Kohlenwasserstoff-Stickstoffdioxid-Gemisches von 1:0,175 (Volumenteile) die Abhängigkeit des  $\text{CO}_2$ - und  $\text{NO}$ -Gehaltes von der Raumgeschwindigkeit. Bei kleiner Raumgeschwindigkeit, also großer Verweilzeit, enthält das Abgas 15%  $\text{CO}_2$  und kein  $\text{NO}$ ; der gesamte Rest besteht fast ausschließlich aus  $\text{N}_2\text{O}$  bzw.  $\text{N}_2$ . In der Nähe der optimalen Raumgeschwindigkeit erreicht der  $\text{NO}$ -Gehalt bei gleichzeitiger größter Volumenmenge an Abgas nahezu den Maximalwert. Die Abnahme des prozentualen  $\text{CO}_2$ -Gehaltes ist hauptsächlich durch die Zunahme der Gasmenge bedingt. Die Abgasmenge nimmt bei noch größer werdender Raumgeschwindigkeit wieder in dem Maße ab, wie der Umsatz zurückgeht.

Bei gleichen Temperaturen und bei gleicher mengenmäßiger Zusammensetzung des Nitriergemisches wird n-Heptan wesentlich schneller umgesetzt als Isooctan. Nach den Ergebnissen von H. B. Hass über die Reaktionsfähigkeit von primär, sekundär bzw. tertiär gebundenem Wasserstoff und nach den vor allem von F. Asinger und Mitarbeitern<sup>4)</sup> gefundenen statistischen Gesetzmäßigkeiten bei Substitutionsvorgängen verschiedener Art an gesättigten Kohlenwasserstoffen muß n-Heptan viel schneller reagieren als Isooctan, was mit dem experimentellen Ergebnis übereinstimmt. Entsprechende Versuche mit Cyclohexan ergaben, daß die Nitriergeschwindigkeit etwa gleich der des n-Heptans ist.

In Bild 5 ist für n-Heptan und Isooctan der Logarithmus der Raumgeschwindigkeit B bei maximaler Ausbeute gegen die reziproke absolute Reaktionstemperatur aufgetragen.



A 632.5

Bild 5

Abhängigkeit der optimalen Raumgeschwindigkeit von der Temperatur. Kohlenwasserstoff: NO<sub>2</sub> = 1 : 0,175 (Vol.-Teile)

Es ergeben sich mit genügender Genauigkeit gerade Linien, aus deren Neigungen sich die Aktivierungsenergien der Gesamtreaktion für n-Heptan zu 5,850 kcal/Mol und für Isooctan zu 7,500 kcal/Mol errechnen. Für die optimale Raumgeschwindigkeit B in Abhängigkeit von der Temperatur ergeben sich die Funktionen:

$$\begin{aligned} \text{n-Heptan: } B &= 1,175 \cdot 10^5 \exp. (-5,850/RT) \\ \text{Isooctan: } B &= 2,513 \cdot 10^5 \exp. (-7,500/RT) \end{aligned}$$

Der Faktor vor der e-Funktion ist stark druckabhängig, da in ihm die wahre Verweilzeit enthalten ist und diese wiederum von dem Volumen der Gasphase im Reaktor beeinflusst wird. Die Aktivierungsenergie für die Cyclohexan-Nitrierung liegt ebenfalls unter 10 kcal/Mol. Es konnte aber keine zufriedenstellende Arrheniussche Gerade erhalten werden, wahrscheinlich weil der Grad der Oxydation (zu Cyclohexanol, Cyclohexanon und Adipinsäure) im untersuchten Temperaturbereich verschieden groß ist. Unterhalb 130 °C zeigten sich für alle untersuchten Kohlenwasserstoffe starke Abweichungen von der Arrheniusschen Geraden. Bei diesen Temperaturen wirkt das Stickstoffdioxid fast nur oxydierend. Die beiden Geraden für n-Heptan und Isooctan schneiden sich in einem Punkt, der etwa 800 °C entspricht. Bei dieser Temperatur würden beide Kohlenwasserstoffe mit gleichgroßer Geschwindigkeit nitriert.

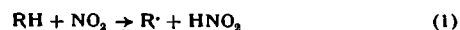
### Zum Reaktionsmechanismus

Die Aktivierungsenergie der Gasphasenitrierung mit Stickstoffdioxid ist nicht bekannt. Sie kann aber mit ausreichender Genauigkeit aus der Propan-Nitrierung mit Stickstoffdioxid an Hand der Versuchsergebnisse von H.

<sup>4)</sup> F. Asinger u. Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 668, 672 [1942].

B. Hass, J. Dorsky und E. B. Hodge<sup>5)</sup> abgeschätzt werden. Sie ergibt sich zu etwa 5 kcal/Mol. Daraus ist zu entnehmen, daß zwischen der Gasphasenitrierung und der Flüssigphasenitrierung mit Stickstoffdioxid kein wesentlicher Unterschied besteht. Jedoch unterscheidet sich die Nitrierung mit Stickstoffdioxid ganz erheblich von der mit Salpetersäure, da für letztere die Aktivierungsenergie sehr viel größer ist. Für die Dampfphasenitrierung von Methan mit Salpetersäure fanden Th. Boyd und H. B. Hass<sup>6)</sup> den Wert 52 kcal/Mol, für Äthan liegt der Wert bei 48 kcal/Mol<sup>7)</sup>.

Als Startreaktion sieht A. I. Titow<sup>8)</sup> die Bildung eines Alkylradikals nach der endothermen Reaktion



an. Das so entstehende Radikal reagiert mit dem als Resonanzhybrid wirksamen Stickstoffdioxid weiter im Sinne der nachstehend aufgeführten Radikalreaktionen (2a u. 2b):



Auch das während des Nitrierprozesses aus der salpetrigen Säure gebildete NO kann Radikale abfangen, wobei Nitroso-Verbindungen entstehen, die sich sofort in die isomeren Oxime umlagern. Diese werden in dem sauren Medium gespalten und es bilden sich schließlich Ketone.

Ein wesentlicher Teil der Oxydationsprodukte entsteht mit Sicherheit auf dem Wege über die Nitrite. Nach neueren Untersuchungen von N. Kornblum und E. P. Oliveto<sup>9)</sup> und A. D. Yoffe<sup>10)</sup> über die thermische Zersetzung der Nitrite in flüssiger Phase entstehen hauptsächlich Alkohole mit gleichem Alkyl-Rest wie im Nitrit und Ketone mit geringerer Anzahl C-Atome in der Molekel. Das entstehende NO vermag oxydativ auf Ketone einzuwirken, wobei N<sub>2</sub>O und N<sub>2</sub> sowie Carbonsäuren, Ester und CO<sub>2</sub> gebildet werden. Durch diesen Vorgang wäre auch die Abhängigkeit des NO-Gehaltes im Abgas von der Verweilzeit im Reaktionsraum zu erklären.

### Mehrfach-Nitrierung

Die Roh-Nitrokohlenwasserstoffe sind ähnlich zusammengesetzt wie die nach der Arbeitsweise von Ch. Grundmann durch Einblasen überhitzter Salpetersäure bzw. Stickstoffdioxid erhältlichen. Nur dadurch, daß die Reaktionsprodukte einer außerordentlich viel kürzeren Verweilzeit ausgesetzt sind, entstehen infolge thermischen Abbaus wesentlich geringere Mengen an Nebenprodukten. Das Mengenverhältnis von Mono-, Di- und Poly-Nitrokohlenwasserstoffen ist, wie bereits früher bei der Chlorierung höhermolekularer Paraffine<sup>11)</sup> angedeutet wurde, abhängig von der Größe des Teilumsatzes. Je höher der Umsatz, um so größer der Gehalt an di- und höhernitrierten Verbindungen. Da jedoch die Konzentration an Stickstoffdioxid zur Vermeidung von Explosionen über eine bestimmte Höhe nicht hinausgehen darf, werden bei einfachem Durchsatz im allgemeinen nur verhältnismäßig kleine Mengen an Di-Verbindungen erhalten. Sind sie jedoch bevorzugt erwünscht, so muß in der Kreislauffahrweise nitriert werden, d. h. die ölige Schicht des Reaktionsproduktes wird nach Abtrennung von der wäßrigen erneut mit Stickstoffdioxid gemischt und dann in gleicher Weise nitriert wie zuvor der reine Kohlenwasserstoff. Auf diese Weise kann die Di- und Poly-

<sup>5)</sup> H. B. Hass, J. Dorsky u. E. B. Hodge, Ind. Engng. Chem. 33, 1138 [1941].

<sup>6)</sup> Th. Boyd u. H. B. Hass, ebenda 34, 700 [1942].

<sup>7)</sup> G. Geiseler, unveröffentl. Versuche.

<sup>8)</sup> A. I. Titow, Zusammenfassende Darstellung, Fortschr. d. Chemie 21, 881 [1952]; s. a.: G. B. Bachman u. Mitarb., J. org. Chemistry 17, 906 [1952].

<sup>9)</sup> N. Kornblum u. E. P. Oliveto, J. Amer. chem. Soc. 71, 226 [1949].

<sup>10)</sup> A. D. Yoffe, Res. Corresp. Suppl. 7, 44 [1954].

<sup>11)</sup> F. Asinger, diese Ztschr. 57, 140 [1944].

bildung ganz erheblich vergrößert werden. Aber auch hierbei sind dem Verfahren Grenzen gesetzt, da in hochnitrierten Kohlenwasserstoffen oftmals sogar geringe Konzentrationen an Stickstoffdioxid den Gemischen explosiven Charakter verleihen, wenn nicht die hochnitrierten Kohlenwasserstoffe selbst schon explosiv sind.

### Beispiele

Nachfolgend seien einige Versuche kurz beschrieben:

#### Nitrierung von n-Dodecan

Die Nitrierung von 1000 g n-Dodecan mit 300 g Stickstoffdioxid bei 190 °C, 40 atm und einer Raumgeschwindigkeit von 204 Volumenteilen Nitriergemisch/Volumenteil Reaktionsraum/h, entsprechend einer Verweilzeit von 17,5 sec, ergibt ein schwach gelbliches Reaktionsprodukt, dessen Aufarbeitung durch Lösen der Nitrierprodukte in Alkali zu 560 g Nitro-dodecanen und 12 g Fettsäuren (S.-Z. 255) führt. Das zurückgewonnene nicht umgesetzte Dodecan enthält in geringer Menge Nitrite, Alkohole und Ketone. Als Reaktionsgas werden erhalten: 54 l mit 7 % CO<sub>2</sub> und 55 % NO. Der Rest besteht hauptsächlich aus N<sub>2</sub>O und N<sub>2</sub>.

#### Nitrierung von n-Heptan

1000 g n-Heptan werden mit 380 g Stickstoffdioxid bei 170 °C und 40 atm mit einer Raumgeschwindigkeit von 155 Volumenteilen Nitriergemisch/Volumenteil Reaktionsraum/h entsprechend einer Verweilzeit von 23 sec nitriert. Die erhaltene Reaktionsflüssigkeit ergibt nach der Neutralisation mit Bicarbonat und dem Abdestillieren des nicht umgesetzten Heptans 680 g Rohnitroheptan. Nach der alkalischen Aufarbeitung werden 540 g Nitroheptane und 8 g Fettsäuren erhalten. Der in Alkali unlösliche Anteil enthält noch Stickstoff-haltige Verbindungen, vor allem Nitrite, daneben Oxydationsprodukte wie Alkohole und Ketone.

#### Nitrierung von 2,2,4-Trimethylpentan (Isooctan)

Durch Nitrieren von 1000 g 2,2,4-Trimethylpentan mit 400 g Stickstoffdioxid bei 170 °C, 40 atm und einer Verweilzeit von 72 sec werden nach dem Abdestillieren des nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffes 645 g Roh-Nitroisooctan erhalten. In Alkali ist etwa die Hälfte des Produktes unlöslich (tert. Nitroisooctan und geringe Mengen Nitrite sowie Oxydationsprodukte). Der alkalilösliche Anteil enthält im wesentlichen primäre Nitroisooctane, daneben auch sek. Nitroisooctan und geringe Mengen Dinitro-Verbindungen.

#### Nitrierung von Cyclohexan

1500 g Cyclohexan werden mit 500 g Stickstoffdioxid bei 150 °C, 40 atm und einer Verweilzeit von 80 sec nitriert. Das erhaltene Reaktionsprodukt ergibt nach dem Waschen mit destilliertem Wasser und der destillativen Entfernung des nicht reagierten Kohlenwasserstoffes 570 g Roh-Nitrocyclohexan. Durch Wasserdampfdestillation werden 410 g flüchtige Produkte erhalten, die neben geringen Mengen Cyclohexylnitrit, Cyclohexanol und Cyclohexanon im wesentlichen aus Nitro-cyclohexan bestehen. Der nicht wasserdampf-flüchtige Anteil enthält außer weiterem Nitro-cyclohexan Dinitro-Verbindungen, unter ihnen das 1,1-Dinitro-cyclohexan, ferner Nitro-alkohole und thermisch instabile nicht destillierbare Produkte, die beim Erhitzen leicht Nitro-cyclohexen bilden, das sehr stark tränenreizend ist und stets in den Destillationsrückständen des Roh-Nitrocyclohexans vorhanden ist. Aus dem Reaktionswasser und dem Waschwasser werden 84 g Adipinsäure erhalten.

Qualitativ haben die Untersuchungen erkennen lassen, daß die Substitution bei der Nitrierung mit Stickstoffdioxid wahrscheinlich nach den gleichen statistischen Gesetzmäßigkeiten verläuft wie bei der Nitrierung mit Salpetersäure<sup>12</sup>). Der Nachweis, daß die Verhältnisse hier ähnlich liegen, steht noch aus.

Wie die obigen Ausführungen gezeigt haben, lassen sich mit verhältnismäßig kleinen Apparaturen in sehr kurzen Zeiten beträchtliche Mengen Nitro-kohlenwasserstoffe herstellen. So ist es möglich, beim Nitrieren von Dodecan mit einem Reaktor von nur 100 cm<sup>3</sup> Inhalt bei 190 °C und 40 atm und einer optimalen Verweilzeit von 18 sec unter Anwendung eines Nitriergemisches Kohlenwasserstoff : Stickstoffdioxid = 5 : 1 (Vol.-Verhältnis) etwa 200 kg Nitrododecan/Tag zu gewinnen.

Bei Einhaltung der notwendigen Sicherheitsmaßnahmen kann die Apparatur völlig gefahrlos gehandhabt werden. So verlief die über mehrere Wochen kontinuierlich betriebene Nitrierung eines Hydrierbenzins ohne jede Explosion.

Eingeg. am 20. Januar 1955 [A 637]

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

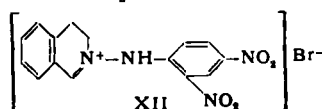
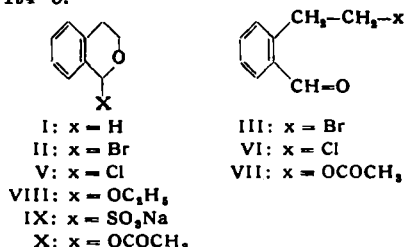
## Zuschriften

### Über Umlagerungen in der Isochroman-Reihe

Von Prof. Dr. ALFRED RIECHE  
und Dipl.-Chem. ERNST SCHMITZ

Aus dem Zwischenproduktenlabor des VEB Farbenfabrik Wolfen

Isochroman (I) liefert bei der Bromierung das außerordentlich reaktionsfähige 1-Brom-isochroman (II). Beim Versuch der Vakuumdestillation wird es weitgehend umgelagert in o-2-Bromäthyl-benzaldehyd (III). Kp<sub>5</sub> 133–134 °C, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5862. Die Aldehyd-Natur wurde durch Überführung in die Bisulfit-Verbindung, das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon (IV) und das Semicarbazon sichergestellt. 1-Chlor-isochroman (V) ist etwas beständiger. Bei der Destillation unter 7 Torr werden nur etwa 20 % umgelagert in VI, Kp, 120–122 °C, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5832; 2,4-Dinitro-phenylhydrazon Fp 193–194 °C.

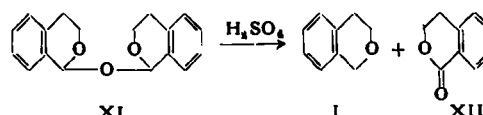


IV lagert sich bei 190 °C in eine salzartige Verbindung gleicher Elementarzusammensetzung um, der wir unter Vorbehalt die Struktur XII zuerteilen. Nähere Untersuchungen sind im Gange.

Bei dem Versuch, III mit Kaliumacetat in Äthanol umzusetzen erhielten wir nur eine geringe Menge des Acetats VII, Kp, 143 bis 144 °C, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5580. Hauptprodukt der Umsetzung war das cyclische Acetal VIII. Diese Reaktion stellt eine zur oben beschriebenen rückläufige Umlagerung dar. Sie verläuft noch glatter, wenn III mit Äthanol und der berechneten Menge Pyridin umgesetzt wird. VIII liefert mit Bisulfit-Lauge die Sulfosäure IX, mit Essigsäureanhydrid X, mit Acetylchlorid V.

Eine gegenseitige Umlagerung der isomeren Acetate X und VII wurde nicht beobachtet.

Bei Versuchen, aus Isochromanoxyl (XI) durch Erhitzen mit Halogenwasserstoffsäuren zu den Halogenaldehyden III bzw. VI zu gelangen, isolierten wir als Nebenprodukte Isochroman (I) und Isochromanon (XIII). Bei der Hydrolyse mit 25proz. Schwefelsäure sind diese Verbindungen Hauptprodukte.



Es ist also ein Wasserstoffatom von einem Isochroman-Rest zum anderen gewandert. Trotz des völlig anderen Reaktionsmediums bestehen gewisse Analogien zur Cannizzaro-Reaktion, worüber später berichtet werden soll.

Einige Veröffentlichungen<sup>1)</sup> haben Ergebnisse unserer Untersuchungen über Isochromane vorweggenommen. Die Verbindungen II, V, VIII, X und XI, die in den genannten Arbeiten beschrieben sind, hatten wir im vergangenen Jahr ebenfalls hergestellt. Die Befunde der französischen Autoren können wir bestätigen.

Eingeg. am 4. April 1955 [Z 178]

<sup>1)</sup> Pierre Maitte, Ann. Chimie 9, 431–486 [1954]; C. R. hebdomadaire Acad. Sci. 239, 1508–1510 [1954]. J. Colonge u. P. Boisdé, ebenda 239, 1047–49 [1954].