

bildung ganz erheblich vergrößert werden. Aber auch hierbei sind dem Verfahren Grenzen gesetzt, da in hochnitrierten Kohlenwasserstoffen oftmals sogar geringe Konzentrationen an Stickstoffdioxyd 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 Stickstoffdioxyd bei 190 °C, 40 atm und einer Raumgeschwindigkeit von 204 Volumenteilen Nitriergemisch/Volumeneinheit 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 % CO₂ und 55 % NO. Der Rest besteht hauptsächlich aus N₂O und N₂.

Nitrierung von n-Heptan

1000 g n-Heptan werden mit 380 g Stickstoffdioxyd bei 170 °C und 40 atm mit einer Raumgeschwindigkeit von 155 Volumenteilen Nitriergemisch/Volumeneinheit 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 630 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 Stickstoffdioxyd 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. Nitro-isooctan und geringe Mengen Nitrite sowie Oxydationsprodukte). Der alkalilösliche Anteil enthält im wesentlichen primäre Nitro-isooctane, daneben auch sek. Nitro-isooctan und geringe Mengen Dinitro-Verbindungen.

Nitrierung von Cyclohexan

1500 g Cyclohexan werden mit 500 g Stickstoffdioxyd bei 150 °C, 40 atm und einer Verweilzeit von 30 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 Cyclohexynitrit, Cyclohexanol und Cyclohexanon im wesentlichen aus Nitro-cyclohexan bestehen. Der nicht wasserdampfflüchtige Anteil enthält außer weiterem Nitrocyclohexan Dinitro-Verbindungen, unter ihnen das 1,1-Dinitrocyclohexan, ferner Nitro-alkohole und thermisch instabile nicht destillierbare Produkte, die beim Erhitzen leicht Nitro-cyclohexen bilden, das sehr stark tränend 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 Stickstoffdioxyd wahrscheinlich nach den gleichen statistischen Gesetzmäßigkeiten verläuft wie bei der Nitrierung mit Salpetersäure¹²⁾. 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 cm³ Inhalt bei 190 °C und 40 atm und einer optimalen Verweilzeit von 18 sec unter Anwendung eines Nitriergemisches Kohlenwasserstoff: Stickstoffdioxyd = 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]

¹²⁾ F. Asinger, Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 73 [1944].

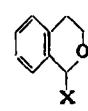
Zuschriften

Über Umlagerungen in der Isochroman-Reihe

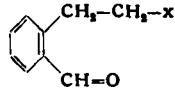
Von Prof. Dr. ALFRED RIECHE
und Dipl.-Chem. ERNST SCHMITZ

Aus dem Zwischenproduktlabor des VEB Farbenfabrik Wolfen

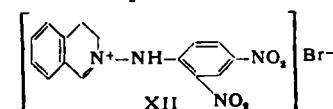
Isochroman (I) liefert bei der Bromierung das außerordentlich reaktionsfähige 1-Brom-isochroman (II). Beim Versuch der Vakuumdestillation wird es weitgehend umgelagert in o-2-Brom-äthyl-benzaldehyd (III). K_p_{6,5} 133–134 °C, n_D²⁰ 1,5862. Die Aldehyd-Natur wurde durch Überführung in die Bisulfit-Verbindung, das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon (IV) und das Semicarbazone sichergestellt. 1-Chlor-isochroman (V) ist etwas beständiger. Bei der Destillation unter 7 Torr werden nur etwa 20 % umgelagert in VI, K_p 120–122 °C, n_D²⁰ 1,5632; 2,4-Dinitro-phenylhydrazon Fp 193–194 °C.



I: x = H
II: x = Br
V: x = Cl
VIII: x = OC₂H₅
IX: x = SO₃Na
X: x = OCOCH₃



III: x = Br
VI: x = Cl
VII: x = OCOCH₃

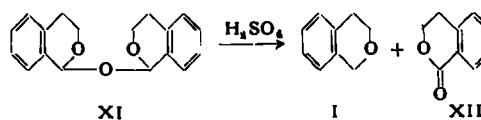


IV lagert sich bei 190 °C in eine salzartige Verbindung gleicher Elementarzusammensetzung um, der wir unter Vorbehalt die Struktur XII zuordnen. Nähere Untersuchungen sind im Gange.

Bei dem Versuch, III mit Kaliumacetat in Äthanol umzusetzen erhielten wir nur eine geringe Menge des Acetats VII, K_p 143 bis 144 °C, n_D^{20,5} 1,5560. 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 Isochromanoxyd (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 25 proz. 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 Veröffentlichungen¹⁾ 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]

¹⁾ Pierre Maitte, Ann. Chimie 9, 431–486 [1954]; C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 239, 1508–1510 [1954]. J. Colonge u. P. Boisde, ebenda 239, 1047–49 [1954].