

Prom. Nr. 3266

Über die Reaktionen der Salpetersäure bei der Nitrierung von Cyclohexan

Von der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

Vorgelegt von
HANSUELI REICH
dipl. Ing.-Chem. E. T. H.
von Hemberg (SG) u. Uster (ZH)

Referent: Herr Prof. Dr. A. Guyer
Korreferent: Herr Prof. Dr. H. Hopff

Juris-Verlag Zürich
1962

Meiner lieben Frau

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. A. Guyer,

unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit durchgeführt wurde, möchte ich für sein Interesse und die wertvollen Anregungen herzlich danken.

Ebenso danke ich

Herrn Dr. G. Gut

für seine vielen Ratschläge und die stets bereitwillige Hilfe.

INHALTSVERZEICHNIS

Einleitung	5
Theoretischer Teil	7
I. Literatur über die Nitrierung von Cyclohexan	7
II. Reaktionsmechanismus der Nitrierung aliphatischer Kohlenwasserstoffe	9
1. Primärreaktion der Nitrierung	9
2. Ort des Angriffes	12
3. Reaktionsschema der Nitrierung von Cyclohexan	12
4. Abbau der stickstoffhaltigen Produkte	14
5. Abbau der stickstofffreien, sauerstoffhaltigen Reaktionskomponenten	15
III. Generelle Grundlagen zur Nitrierung von Cyclohexan mit Salpetersäure	19
1. Reaktionsdauer	19
2. Reaktionstemperatur	20
3. Salpetersäurekonzentration	21
4. Verhältnis Cyclohexan zu Salpetersäure	22
5. Druckanwendung	23
6. Katalysatoren, Inhibitoren, Zusätze	23
7. Aufarbeitung des Reaktionsgemisches	24
Experimenteller Teil	27
I. Nitrierung von Cyclohexan	27
1. Einleitung	27
2. Apparatur	27
3. Durchführung der Versuche	29
4. Aufarbeitung des Reaktionsgemisches	30
5. Druckabhängigkeit	32
6. Einfluss der Reaktionsdauer	36
7. Einfluss der relativen Menge an Salpetersäure	39
8. Einfluss der Reaktionsdauer bei verschiedenen Molverhältnissen	45
9. Temperaturabhängigkeit	52

10.	Einfluss der Salpetersäurekonzentration	55
11.	Einfluss von Zusätzen zum Reaktionsgemisch	62
12.	Reproduzierbarkeit der Versuche	65
13.	Analytische Untersuchungen der Reaktionsprodukte	65
14.	Folgerungen aus den Nitrierungsversuchen	75
II.	Untersuchung der Zusammensetzung der Dicarbonsäuren	77
1.	Analysenmethode	77
2.	Resultate	80
3.	Folgerungen	86
III.	Oxydationsbeständigkeit der Reaktionsprodukte aus der Nitrierung von Cyclohexan	87
1.	Nitrocyclohexan	87
2.	Dicarbonsäuren	92
3.	Cyclohexylnitrit und Cyclohexylnitrat	97
4.	Folgerungen aus den Oxydationsversuchen	99
	Zusammenfassung	102
	Literaturverzeichnis	104

Einleitung

Die Nitrierung aliphatischer Kohlenwasserstoffe erlangte in den Jahren nach dem zweiten Weltkrieg eine immer grössere Bedeutung. Es war vor allem die grosse Reaktionsfähigkeit der Nitroparaffine, welche Anlass zu einer intensiven Forschung auf diesem Gebiet gab. Derivate der Nitroalkane dienen als Ausgangsprodukte zur Synthese vieler Stoffe, von denen einige bereits grosse praktische Anwendung finden.

Die reinen Nitroparaffine werden zum Beispiel als Lösungsmittel in der Kunststoffindustrie, zur Entparaffinierung von Erdölen und zur Zündpunktserniedrigung von Dieselmotoren eingesetzt. Nitroalkohole, Kondensationsprodukte aus Nitroalkanen und Aldehyden, sind ebenfalls gute Lösungsmittel. Durch Reduktion erhält man Aminoalkohole, die gute Seifenbildner sind und als Emulgatoren, Wasch- und Poliermittel eine gewisse Bedeutung haben. Halogenderivate der Nitroparaffine werden als Insektizide und als Lösungsmittel bei der Reinigung von Erdölen benutzt.

Die Reaktionsträgheit der Paraffine gestaltet die Einführung der Nitrogruppe bedeutend schwieriger als bei den aromatischen Verbindungen. Es geschieht dies heute in den meisten Fällen durch direkte Nitrierung mittels Salpetersäure oder Stickstoffdioxid. Andere Methoden, die zum Beispiel von α -Halogenfettsäuren oder Halogenalkylen ausgehen, können infolge der teuren Ausgangsmaterialien und der zum Teil geringen Ausbeuten nur zur laboratoriumsmässigen Darstellung der Nitrokörper dienen.

Die niederen Glieder der Paraffinreihe werden in der Gasphase bei normalem Druck und Temperaturen von 250-600°C nitriert. Höhermolekulare Nitroalkane können durch Umsetzung mit Salpetersäure bei erhöhtem Druck oder durch Einblasen von überhitzten Salpetersäuredämpfen bei Temperaturen von 150-200°C gewonnen werden.

Die Nitrierung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen in der flüssigen Phase mit Salpetersäure ist jedoch keine einheitlich verlaufende Reaktion. Es entsteht dabei neben den Nitrokörpern, je nach Reaktionsbedingungen, ein mehr oder weniger grosser Anteil von stickstofffreien, sauerstoffhaltigen Oxydationsprodukten. Es war daher von gewissem Interesse, diese Wechselwirkung von Nitrierung und Oxydation am Beispiel des Cyclohexans näher zu beleuchten. Die Verwendung von Cyclohexan als Ausgangsmaterial bringt den Vorteil mit sich, dass dieses, im Gegensatz zu den geradkettigen Paraffinen, nur ein Mononitroprodukt bilden kann.

Es schien jedoch angezeigt, den Versuchen über eine selektive Führung der Reaktion einige theoretische Erörterungen des Reaktionsmechanismus der Nitrierung und der Oxydation voranzuschicken. Dabei interessieren hauptsächlich die Art und Weise des primären Angriffes, die Bildung von Zwischenprodukten, deren Weiteroxydation, sowie die Umwandlung der Nitroverbindungen in stickstofffreie, sauerstoffhaltige Produkte.

THEORETISCHER TEIL

I. LITERATUR UEBER DIE NITRIERUNG VON CYCLOHEXAN

Die Nitrierung von Cyclohexan mit Salpetersäure in der flüssigen Phase wurde erstmals von Markovnikov (1) durchgeführt. Er arbeitete nach dem bekannten Konovalov'schen Verfahren und konnte Nitrocyclohexan mit einer Ausbeute von 11 - 14% herstellen. Als Nebenprodukte erhielt er Adipinsäure, ein Gemisch niedrigermolekularer Dicarbonsäuren, sowie höhernitrierte Verbindungen, die durch Destillation nicht aufgetrennt werden konnten. Seine Untersuchungen wurden weitergeführt durch Nametkin (2), der eingehende Studien zur Nitrierung von Cycloalkanen anstellte. Es gelang ihm, die Ausbeute an Nitrocyclohexan erheblich zu steigern. Neben den von Markovnikov beschriebenen Produkten konnte er aus dem Reaktionsgemisch Cyclohexanon, Dinitrocyclohexan, Dinitrodicyclohexyl, Glutar- und Bernsteinsäure isolieren. Titov (3) vervollständigte in einer Reihe von Arbeiten das Reaktionsschema durch den Nachweis von Oxalsäure, Cyclohexylnitrit, Cyclohexylnitrat, Cyclohexanol, sowie dessen Ester mit Adipinsäure.

Alle diese Untersuchungen besaßen jedoch eine rein theoretische Zielsetzung und waren nicht darauf ausgerichtet, als Grundlage technischer Verfahren zu dienen. Dies änderte sich dann mit der Entwicklung der Superpolyamide. Die Umsetzung von Cyclohexan mit Salpetersäure wurde in diesem Moment in zweifacher Hinsicht von Interesse: Einerseits konnte durch Salpetersäureoxydation des Cyclohexans Adipinsäure gewonnen werden; andererseits erblickte man im Nitrocyclohexan ein weiteres Ausgangsmaterial zur Synthese von ϵ -Caprolactam. Es wurden diesbezüglich eine Reihe von Patenten veröffentlicht, von denen jedoch nicht bekannt ist, wie weit sie eine industrielle Anwendung erlangten (4-10).

Erwähnt sei noch die Arbeit von Grundmann (11), der Nitrocyclohexan mit einer Ausbeute bis zu 60% in kleintechnischem Massstabe herstellen konnte. Neben den bereits aufgeführten Nebenprodukten konnte er im Reaktionsgemisch Nitrocyclohexan und einen Kohlenwasserstoff, der sich zu Dicyclohexyl hydrieren liess, nachweisen. In Anlehnung an die von Hass (65) entwickelte Gasphasennitrierung der niedermolekularen Alkane wurden auch entsprechende Versuche mit Cyclohexan unternommen (12-14). Es konnte jedoch keine Verbesserung der Ausbeuten erreicht werden, und man hatte zudem den Nachteil sehr kleiner Umsätze.

Anstelle von Salpetersäure kann auch Stickstoffdioxid und Distickstoffpentoxid zur Nitrierung verwendet werden (15-20). Vorteilhaft ist der gleichmässige Verlauf der Reaktion, sowie ein starker Rückgang der Bildung unerwünschter Nebenprodukte bei gleichzeitiger Erhöhung der Ausbeute an Nitrocyclohexan. Andererseits sind Gemische von Stickstoffdioxid und niedermolekularen Kohlenwasserstoffen sehr explosionsgefährlich, und es wurden immer wieder heftige, unerwartete Explosionen beobachtet.

Eine weitere Möglichkeit zur Einführung der Nitrogruppe besteht in der Umsetzung von Cyclohexan mit Aluminiumnitrat (21-24). Dieses Salz zerfällt zwischen 75° und 140°C in einer Gleichgewichtsreaktion zu Salpetersäure, Aluminiumhydroxid und Wasser. Durch geeignete Wahl der Reaktionstemperatur kann somit die Konzentration der Salpetersäure auf dem zur Nitrierung optimalen Wert gehalten werden. Die Ausbeute an Nitrocyclohexan soll dadurch etwas verbessert werden. Im übrigen besitzt das Reaktionsgemisch jedoch eine analoge Zusammensetzung wie bei der Nitrierung mit Salpetersäure.

II. REAKTIONSMCHANISMUS DER NITRIERUNG ALIPHATISCHER KOHLENWASSERSTOFFE

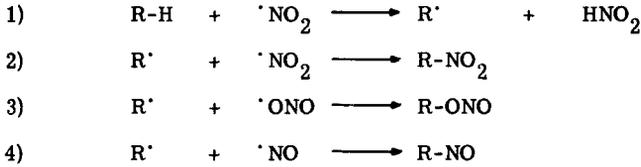
Die Umsetzung aliphatischer Kohlenwasserstoffe mit Salpetersäure in der flüssigen Phase ist sehr komplexer Natur. Infolge des oxydativen Charakters der Salpetersäure entstehen neben den stickstoffhaltigen Produkten wie Nitro- und Nitrosoverbindungen, Nitriten, Nitraten, Nitroolefinen und höhernitrierten Produkten auch stickstofffreie, sauerstoffhaltige Verbindungen. Dabei handelt es sich hauptsächlich um Mono- und Dicarbonsäuren verschiedener Kettenlänge, sowie um Aldehyde, resp. Ketone.

Diese Mannigfaltigkeit der Reaktionskomponenten, wie auch die Schwierigkeiten bei der Analyse solcher Gemische, verunmöglichten bis in die neueste Zeit eine genauere Abklärung des Reaktionsmechanismus. Es ist daher verständlich, dass auch heute noch viele Fragen unabgeklärt sind oder in ihrer Beantwortung auf reinen Hypothesen beruhen. Bezüglich der zu erwartenden Endprodukte dürfte es von ausschlaggebender Bedeutung sein, auf welche Art und Weise der aliphatische Kohlenwasserstoff durch die Salpetersäure angegriffen wird, und an welcher Stelle dieser Angriff stattfindet. Einleitend sollen daher diese Fragen anhand der Literatur kurz besprochen werden. Am Beispiel der Nitrierung von Cyclohexan soll sodann die Natur der Primär- und Zwischenprodukte und ihr weiterer Abbau untersucht werden.

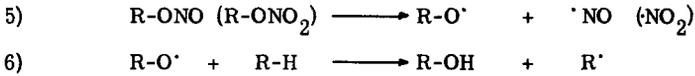
1. Primärreaktion der Nitrierung

Man nimmt heute allgemein an, dass der Nitrierung aliphatischer Kohlenwasserstoffe, in Analogie zur Gasphasennitrierung, ein Radikalmechanismus zugrunde liegt. (3). Der Primärangriff, d. h. der Ersatz eines Wasserstoffatoms durch die Nitrogruppe, bedingt also die Bildung intermediärer Radikale. Diese reagieren durch Elektronenpaarung sofort weiter mit Stickstoffmonoxyd und Stickstoffdioxid, und es entstehen Nitroso- und Nitroverbindungen, sowie Alkylnitrite.

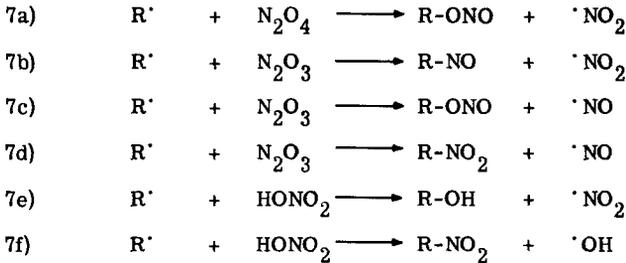
In den nachfolgenden Gleichungen bedeutet R- ein aliphatischer Rest und die mit Punkten versehenen Gruppen (R \cdot , \cdot NO $_2$, \cdot NO) Radikale.



Die nach Gleichung 3 gebildeten Nitrite und auch die durch Oxydation eventuell entstandenen Nitrate sind relativ instabil und können in Alkoxyradikale zerfallen, die sich ihrerseits wieder mit Kohlenwasserstoffmolekülen umsetzen (25).

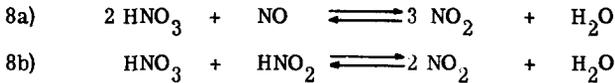


Weitere Möglichkeiten zur Reaktion der Kohlenwasserstoffradikale mit den im Reaktionsgemisch vorliegenden aktiven Teilchen sind die folgenden:

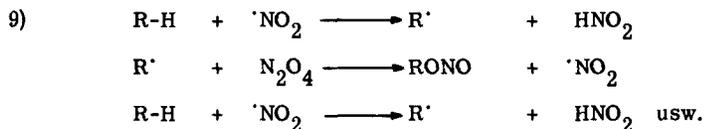


Die Umsetzungen nach den Gleichungen 7b - 7f dürften jedoch erst bei hoher Konzentration an Distickstofftrioxyd und Salpetersäure und bei erhöhter Temperatur an Bedeutung gewinnen.

Die Entstehung von Stickstoffdioxyd aus Salpetersäure kann man sich nach folgendem Schema vorstellen:

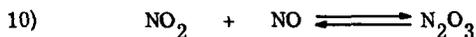


Wird die Konzentration an Stickstoffdioxyd zu gross, so kann, wahrscheinlich infolge Kettenbildung, eine explosionsartige Zersetzung eintreten:



Zusammenfassend kann gesagt werden, dass bei der Nitrierung von Alkanen mit Salpetersäure diese nicht direkt an der Reaktion teilnimmt, sondern nur als Quelle zur Bildung der Stickoxyde dient. Der reaktionsfähige Stoff ist das radikal-ähnliche Molekül der monomeren Form des Stickstoffdioxyds. (Gleichung 1). Die Geschwindigkeit der Nitrierung hängt somit davon ab, wie rasch die primären Kohlenwasserstoffradikale entstehen. Die Richtigkeit dieser Annahmen wird durch folgende Tatsachen erhärtet (3):

Stickoxydfreie Salpetersäure zeigt praktisch keine Einwirkung auf aliphatische Kohlenwasserstoffe. Die Sättigung des Reaktionsgemisches mit Stickstoffmonoxyd, d. h. Verschiebung des Gleichgewichtes



von links nach rechts, bewirkt eine Verkleinerung der Reaktionsgeschwindigkeit. Dagegen kann die Umsetzung durch Zugabe von Sauerstoff, also Ueberführung des Stickstoffmonoxyds in das Dioxyd, wiederum beschleunigt werden.

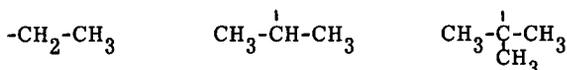
Ionenreaktionen können nur eine untergeordnete Rolle spielen, denn es konnte keine Beeinflussung der Reaktion durch Zugabe von Schwefelsäure und Stoffen wie Aluminiumchlorid, Titanchlorid und Jod festgestellt werden.

Das Vorliegen von stickstofffreien, sauerstoffhaltigen Endprodukten lässt sich mit der Zersetzung der nicht sehr stabilen Nitroverbindungen, der Nitrite und Nitrate erklären. Es ist in diesem Zusammenhang noch eine offene Frage, welche Gesetzmässigkeiten die Anlagerung des Stickstoffdioxydradikals entweder als Nitro- oder Nitritgruppe bestimmen. In statistischer Hinsicht ist die Wahrscheinlichkeit der Nitrit-Bildung stark bevorzugt. Andererseits erleichtert die Elektronenkonfiguration des Stickstoffdioxyds, bei der das einsame Elektron als dem Stickstoff zugehörig betrachtet wird, die Entstehung der Nitro-Gruppierung (25).

2. Ort des Angriffes

Schon bei den ersten Versuchen zur Nitrierung von Alkanen machte man die Feststellung, dass Moleküle mit tertiären Kohlenstoffatomen bedeutend reaktionsfähiger waren als solche mit sekundären (1). Später erkannte man, dass es sich hierbei um eine allgemeingültige Regel bei der Umsetzung aliphatischer Kohlenwasserstoffe mit Radikalen handelt.

Der Angriff eines Radikals auf eine Kohlenwasserstoffkette erfolgt naturgemäss immer an der Stelle der schwächsten C-H-Bindung. Die Festigkeit dieser Bindung kann durch die Energie gemessen werden, die zur Abspaltung des Wasserstoffatoms benötigt wird. Baughan (26) berechnete die Stärke der R-H-Bindung aus der Pyrolyse von Alkyljodiden. Er stellte fest, dass die Resonanzenergie in der Reihe



zunimmt, und zwar im Verhältnis 1 : 3 : 33. Neuere Messungen der Aktivierungsenergie bei der Abspaltung von Wasserstoffatomen an Alkanen unter der Einwirkung von Radikalen ergaben, dass diese nicht nur von den primären zu den tertiären Kohlenstoffatomen kleiner wird, sondern dass sie in ihrem Absolutwert auch stark vom Molekulargewicht des Kohlenwasserstoffes, eventuell vorhandenen Substituenten und von der Art des angreifenden Radikals abhängt (27). Damit erklärt sich die schon lange beobachtete Erscheinung, dass bei der Nitrierung aliphatischer Kohlenwasserstoffketten, wie auch bei der Chlorierung und der Sulfochlorierung (28), nicht die endständigen Methyl-, sondern die reaktionsfähigeren $-\text{CH}_2-$ -Gruppen in statistischer Weise angegriffen werden. (29)

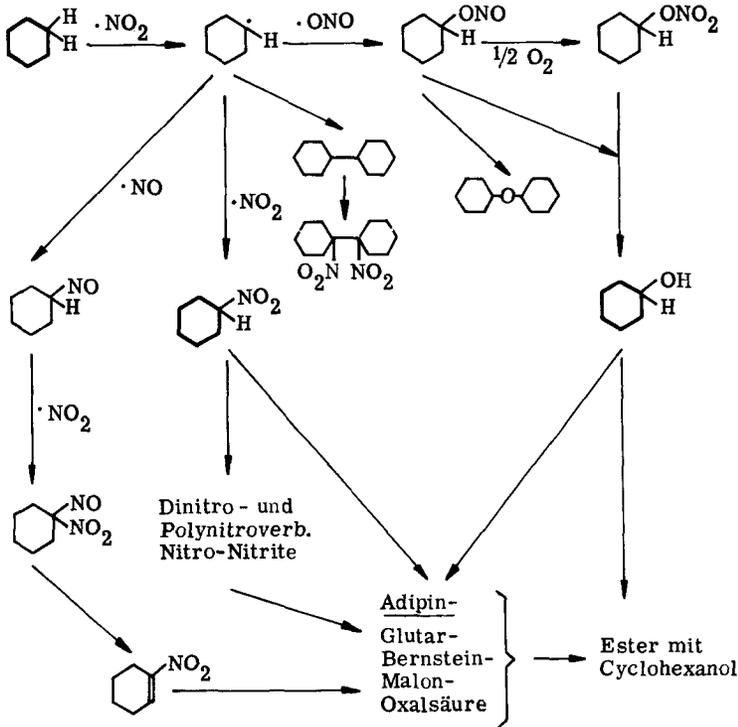
Messungen bei der Nitrierung von Propan und Isobutan zeigten zum Beispiel, dass sekundäre Kohlenstoffatome viermal, tertiäre 12 mal rascher reagieren als primäre (30).

3. Reaktionsschema der Nitrierung von Cyclohexan

Die in den vorangehenden Abschnitten gemachten theoretischen Erörterungen sowie die aus der Literatur erhältlichen Angaben der bei der Nitrierung von Cyclohexan anfallenden Endprodukte (3, 11) gestatten es, ein Schema der Reaktionen aufzustellen, die bei der Umsetzung von Cyclohexan mit Salpetersäure zu erwarten sind.

Als Hauptreaktion muss die Entstehung von Nitrocyclohexan und Cyclohexylnitrit aus dem Cyclohexylradikal und Stickstoffdioxid betrachtet werden. Cyclohexylnitrit ist relativ instabil und setzt sich sofort weiter um, wobei zur Hauptsache Cyclohexanol gebildet werden dürfte.

Es stellt sich nun die Frage, in welchem Masse und über welche Zwischenstufen Nitrocyclohexan und Cyclohexanol zu niedermolekularen Verbindungen abgebaut werden können.

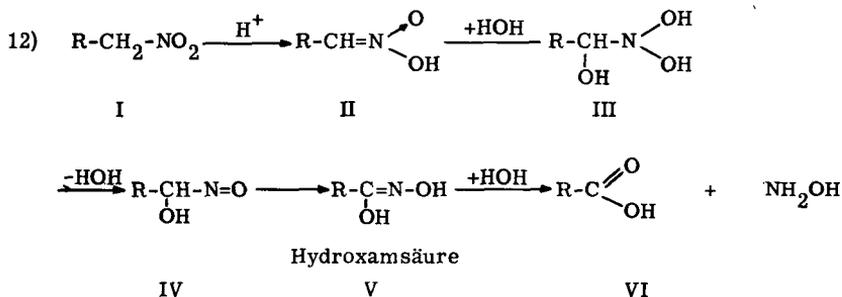


11) Reaktionsschema der Nitrierung von Cyclohexan

4. Abbau der stickstoffhaltigen Produkte

Der Abbau und die Spaltung der nitrierten Produkte dürfte wohl kaum nach einem einfachen Schema erfolgen, denn die primär entstandenen Nitrokörper können mit den im Reaktionsgemisch vorhandenen Komponenten (HNO_3 , HNO_2 , NO_2 , NO , H_2O) die verschiedensten Umsetzungen eingehen.

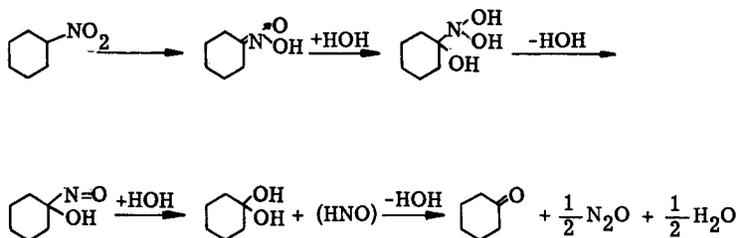
Primäre Nitroverbindungen werden in saurem Milieu nach der von V. Meyer (31) aufgefundenen Reaktion zu den entsprechenden Carbonsäuren und Hydroxylamin abgebaut. Aus letzterem entsteht bei Gegenwart von Salpetersäure Hydroxylamminnitrat, das bei erhöhter Temperatur zu Stickstoff, Wasser und Sauerstoff zersetzt wird. C. Nenitzescu (32) gibt folgende Formulierung für den Ablauf dieser Reaktion:



Die Stufen II - IV sind jedoch hypothetischer Natur und konnten bis jetzt nicht isoliert werden. Es gelang dagegen in Spezialfällen, die Hydroxamsäure zu fassen. (Lippincot, 33).

Durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen, Umsetzung der Alkalisalze der Isonitroverbindung mit Mineralsäure, erhält man aus primären Nitrokörpern anstelle von Carbonsäuren Aldehyde, aus sekundären Nitroverbindungen Ketone (34).

In Anlehnung an die Arbeit von Nenitzescu (32) lässt sich für diese Reaktion der folgende Mechanismus annehmen:



Für diese Reaktionsfolge spricht die Tatsache, dass in den Abgasen bei der Nitrierung Stickoxydul in beträchtlichen Mengen gefunden wurde. Dagegen gelang es nicht, Ketone auch nur in Spuren nachzuweisen. Man kann sich aber vorstellen, dass diese durch die Salpetersäure momentan weiteroxydiert werden.

In analoger Weise lassen sich Dinitroverbindungen zu den Diketonen abbauen, die ihrerseits unter Ringspaltung in Dicarbonsäuren übergehen (s. Abschnitt 5).

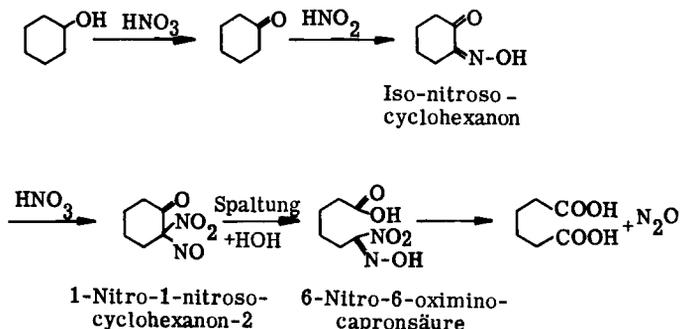
Die Zersetzung der primär entstandenen Nitrite dürfte auf die unterschiedlichen Bindungsenergien innerhalb dieser Gruppierung zurückzuführen sein. Gray (25) hat entsprechende Messungen durchgeführt und für die R-N- und R-O-Bindung Werte in der Grössenordnung von 60 kcal/Mol, für die RO-NO-Bindung dagegen nur ca. 40 kcal/Mol gefunden. Reagiert also ein Alkylradikal mit Stickstoffdioxid, so ist die Wahrscheinlichkeit gross, dass die freiwerdende Energie einen sofortigen Zerfall des Nitrits in ein Alkoxyradikal und Stickstoffmonoxyd hervorruft. Ersteres setzt sich weiter um zu Cyclohexanol, auf dessen Oxydation im folgenden Abschnitt eingetreten werden soll.

5. Abbau der stickstofffreien, sauerstoffhaltigen Reaktionskomponenten

Wie gezeigt wurde, können als stickstofffreie, sauerstoffhaltige Reaktionsprodukte Cyclohexanol, Cyclohexanon und Dicarbonsäuren der Oxalsäurereihe bis zur Adipinsäure auftreten.

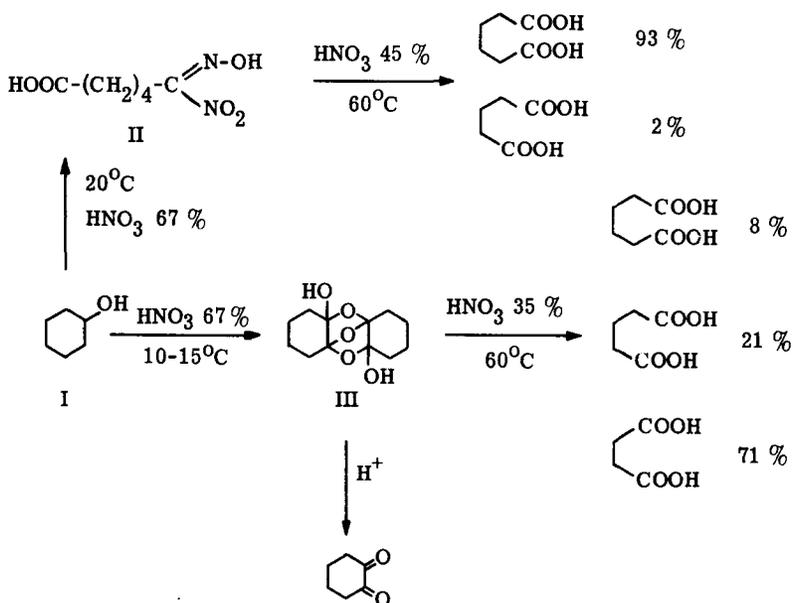
Ueber den Mechanismus der Umsetzung dieser Verbindungen mit Salpetersäure finden sich in der Literatur nur wenige Hinweise.

Lindsay (35) formulierte den Abbau von Cyclohexanol zu Adipinsäure folgendermassen:



Die Bildung von Glutarsäure wird durch die Entstehung von 1-3-Di-isonitroso-cyclohexanon-2 oder aber durch einen entsprechenden Abbau des 1,2-Cyclohexandions erklärt. Es gelang Lindsay jedoch nicht, die vorgeschlagene Reaktionsfolge durch Isolation von Zwischenstufen zu beweisen.

Godt (36) oxydierte ebenfalls Cyclohexanol mit 67%-iger Salpetersäure. Bei $55-60^\circ\text{C}$ erhielt er 82% Ausbeute an Adipinsäure. Als Nebenprodukte traten Oxal-, Bernstein- und Glutarsäure auf. Beim Arbeiten bei 20°C konnte 6-Nitro-6-oximinocapronsäure erhalten werden. Diese Verbindung, die auch Lindsay (35) als Zwischenstufe postuliert hatte, ergab bei der Oxydation mit 45%-iger Salpetersäure bei 60°C fast ausschliesslich Adipinsäure neben wenig Glutarsäure. Wurde die Reaktion bei $10-15^\circ\text{C}$ durchgeführt, so konnte neben der 6-Nitro-6-oximinocapronsäure eine weitere Verbindung isoliert werden, deren Strukturauflklärung zwei durch drei Sauerstoffbrücken verbundene Cyclohexanringe ergab. Durch Behandlung dieses Octahydro-epoxy-dibenzo-p-dioxan-diols mit verdünnter Lauge oder Säure konnte das 1,2-Cyclohexandion hergestellt werden, während die Umsetzung mit 35%-iger Salpetersäure 71% Bernsteinsäure, 21% Glutarsäure und 8% Adipinsäure lieferte. Nachstehend ist der von Godt gegebene Mechanismus schematisch zusammengestellt:



Es wurde auch schon vorgeschlagen, dass der erste Schritt des Cyclohexanol-Abbaues in einer Veresterung mit Salpetersäure bestehe.

Toivonen (37) konnte jedoch nachweisen, dass die Nitrate bei den Oxydationsbedingungen nicht angegriffen werden.

Ein weiterer Punkt, der zur Abklärung des Abbaumechanismus von Bedeutung sein kann, ist der Einfluss der Salpetersäurekonzentration auf die Zusammensetzung der Oxydationsprodukte. Silbermann (38) erhielt beste Ausbeuten an Adipinsäure mit 40 - 50%-iger Säure. Mit abnehmender Säurekonzentration wurde der Anteil der Glutar- und Bernsteinsäure grösser, und mit 5 - 10%-iger Salpetersäure war dann Glutarsäure das Hauptprodukt der Reaktion. Dies deutet darauf hin, dass die Bildung von Zwischenprodukten, die bei ihrem weiteren Abbau hauptsächlich niedrigere Dicarbonsäuren ergeben, nur unter milden Bedingungen vor sich geht.

Die Entstehung von niedrigeren Dicarbonsäuren liesse sich auch dadurch erklären, dass Ketone vorwiegend in α - und β -Stellung unter Bildung von primären Nitroverbindungen angegriffen werden (39). Die Oxydation von Polynitroverbindungen, sowie die Nitrierung der anfänglich entstandenen Adipinsäure wären weitere Möglichkeiten, die zu Dicarbonsäuren mit einer geringeren Anzahl Kohlenstoffatomen führen könnte.

Zusammenfassend kann festgehalten werden: Bei der Nitrierung von Cyclohexan mit Salpetersäure ist Stickstoffdioxid das wirksame Agens. Durch Umsetzung der primär gebildeten Cyclohexylradikale entstehen Nitrocyclohexan und Cyclohexylnitrit. Letzteres reagiert unter Ringspaltung sofort weiter und liefert als Oxydationsprodukte Dicarbonsäuren, vornehmlich Adipinsäure.

III. GENERELLE GRUNDLAGEN ZUR NITRIERUNG VON CYCLOHEXAN MIT SALPETERSÄURE

Im folgenden sollen anhand der Literatur die massgebenden Faktoren für die Nitrierung von Cyclohexan mit Salpetersäure besprochen werden und ihre Einflüsse auf Umsatz, Ausbeute und Zusammensetzung des Reaktionsgemisches näher untersucht werden. Die Nitrierung aliphatischer Kohlenwasserstoffe ist, wie aus den bisher erschienenen Veröffentlichungen hervorgeht, von den nachstehenden Faktoren abhängig: Reaktionsdauer, Reaktionstemperatur, Salpetersäurekonzentration, Verhältnis des Kohlenwasserstoffes zur Salpetersäure, Druck und eventuelle Zusätze.

Vielfach sind für den Spezialfall der Cyclohexannitrierung geringe oder gar keine Hinweise bezüglich der Wirkung dieser Versuchsvariablen vorhanden, so dass es nötig war, deren Einfluss durch Rückschlüsse aus Analogiefällen abzuklären.

1. Reaktionsdauer

Es ist in der Literatur schon lange bekannt (40), dass bei der Umsetzung von Salpetersäure mit aliphatischen Kohlenwasserstoffen die Reaktionsdauer, die relative Menge der Salpetersäure und deren Konzentration bestimmend für die Reaktionsrichtung sind. Dabei bewirkt eine Vergrösserung dieser Faktoren eine Zunahme der Menge an Polynitro- und an Oxydationsprodukten.

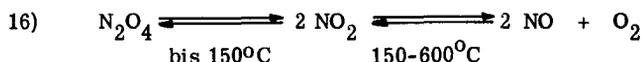
Systematische Untersuchungen über den Einfluss der Reaktionsdauer beim Arbeiten mit Salpetersäure in der flüssigen Phase fehlen in der Literatur gänzlich. Zur diskontinuierlichen Nitrierung von Cyclohexan werden Reaktionszeiten von 0,3 - 10 Stunden angegeben. Es ist jedoch vielfach nicht ersichtlich, ob die zum Teil langen Aufheiz- und Abkühlungsperioden in diesen Werten eingeschlossen sind.

Die Ausbeuten an Nitrocyclohexan bewegen sich zwischen 14 - 46%, während der Umsatz an Cyclohexan ca. 20% beträgt. Bei der kontinuierlichen Herstellung von Nitrocyclohexan werden etwas höhere Ausbeuten erhalten (11), jedoch mit dem Nachteil sehr kleiner Umsätze. Die Verweilzeiten betragen in diesem Fall einige Minuten. Bezüglich der anfallenden Oxydationsprodukte lassen sich keine eindeutigen Aussagen machen. Es ist anzunehmen dass deren Anteil bei verlängerter Reaktionsdauer grösser wird.

2. Reaktionstemperatur

Die Erhöhung der Nitrierungstemperatur lässt allgemein gesehen eine Reaktionsbeschleunigung erwarten. Diese Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit wird sich jedoch nicht auf die Nitrierung allein beschränken, sondern wird sich auch auf die als Parallel- oder Folgereaktion ablaufende Oxydation auswirken.

Weitere Faktoren, die durch die Temperatur beeinflusst werden, sind die Löslichkeit des Stickstoffdioxids im Reaktionsgemisch, sowie die sich zwischen den Stickoxyden einstellenden Gleichgewichte:



Es ist auch zu berücksichtigen, dass sich Nitrocyclohexan unter Normaldruck bereits bei 100°C langsam zu zersetzen beginnt. Die in Frage kommenden Nitrierungstemperaturen bewegen sich zwischen 100 und 125°C . Markovnikov (1) und Nametikin (2) arbeiteten bei $103 - 105^\circ\text{C}$. Diese niedrige Temperatur bedingte jedoch lange Reaktionszeiten, und demzufolge war der Anteil der Oxydationsprodukte sehr gross. Nach Grundmann (11) liegt die günstigste Reaktionstemperatur bei $120 - 125^\circ\text{C}$. Unterhalb 100°C sank der Umsatz stark ab, und gleichzeitig trat die Bildung von Adipinsäure in den Vordergrund. Durch höhere Temperaturen konnten der Umsatz und die Ausbeute nur unwesentlich gesteigert werden, da gleichzeitig die Gasbildung zunahm und die Nitroprodukte merklich zersetzt wurden. Ähnliche Hinweise geben die Untersuchungen von Hoot (20). Er oxydierte Cyclohexan mit Stickstoffdioxid. Bei 50°C erhielt er höchste Ausbeuten an Adipinsäure. Die Erhöhung der Reaktionstemperatur bis auf 90°C führte zu einem starken Abfall der Ausbeute an Adipinsäure, und es entstanden in vermehrter Masse Nitroverbindungen.

Es kann somit festgehalten werden, dass sowohl zu niedrige wie auch zu hohe Temperaturen die Bildung von Oxydationsprodukten in den Vordergrund treten lassen. Die Reaktionstemperatur ist jedoch keine unabhängige Variable und steht vor allem in Wechselwirkung mit der Reaktionsdauer sowie der Konzentration der Salpetersäure.

3. Salpetersäurekonzentration

Im allgemeinen wird in der Literatur die Ansicht vertreten, dass die Nitrierung aliphatischer Kohlenwasserstoffe mit verdünnter Salpetersäure durchgeführt werden müsse, da die konzentrierte Säure eine zu starke oxydative Wirkung aufweise. Dabei ist es allerdings eine Ermessensfrage, ab welcher Konzentration der Begriff "konzentrierte Säure" einzuführen ist.

Die ersten Versuche zur Nitrierung aliphatischer Kohlenwasserstoffe wurden mit 60%-iger Salpetersäure durchgeführt. (Bayer, Beilstein, Kurbatov, 45). Man erhielt zur Hauptsache Oxydationsprodukte neben sehr wenig Nitroverbindungen. Konovalov (41) untersuchte als erster die Einwirkung bedeutend verdünnterer Salpetersäure, 25, 10 und 7%-ig, auf Alkane und Cycloalkane, wie zum Beispiel n-Hexan und 1,2,4-Trimethylcyclohexan. Optimale Resultate in Bezug auf Reinheit und Ausbeute an Mononitroprodukten ergaben sich mit 7%-iger Salpetersäure. Markovnikov (1) stellte fest, dass Cyclohexan von 25%-iger Salpetersäure bei 100°C und einer Reaktionsdauer von 9 Stunden praktisch nicht angegriffen wurde. Er modifizierte die Arbeitsweise von Konovalov und nitrierte mit 37%-iger Säure. So erhielt er bei 100°C 18% Ausbeute an Nitrocyclohexan. Mit 100%-iger Säure bestanden die Reaktionsprodukte dagegen nur aus Kohlendioxyd und Dicarbonsäuren. Nametkin (2) vertritt die Meinung, dass die Konzentration der Salpetersäure, die Temperatur und der Druck in gewissen Grenzen nur die Geschwindigkeit der Nitrierung beeinflussen, während die relative Menge der Salpetersäure für die Reaktionsrichtung, Nitrierung oder Oxydation, verantwortlich sei. Er nitrierte Cyclohexan mit 47%-iger und 32%-iger Salpetersäure bei 105 - 110°C und erreichte Ausbeuten an Nitrocyclohexan von 58, resp. 49%.

Grundmann (11) erhielt bei der Cyclohexannitrierung optimale Resultate mit 35%-iger Salpetersäure. Mit Säure geringerer Konzentration als 20% sank zwar die Menge der Nebenprodukte stark ab; gleichzeitig verringerte sich aber der Umsatz auf ein wirtschaftlich nicht mehr tragbares Mass. Höherkonzentrierte Säure führte zu hohen Cyclohexanverlusten durch Oxydation. Mit Säure höherer Konzentration als 60% entsteht als Hauptprodukt Adipinsäure (4). Es soll aber nach einem Patent von Welz (23) möglich sein, den Anteil der Oxydationsprodukte auch beim Arbeiten mit 60%-iger Salpetersäure dadurch zu vermindern, dass man dem Reaktionsgemisch anorganische Salze zusetzt, welche die Löslichkeit der Dicarbonsäuren in der Salpetersäure herabsetzen.

Es scheint also, dass sich Salpetersäure bis zu einer Konzentration von ca. 60% zur Nitrierung von Cyclohexan eignen dürfte. Die Verknüpfung dieses Faktors mit der Reaktionsdauer und der Temperatur geht jedoch aus der Literatur nicht klar hervor.

4. Verhältnis Cyclohexan zu Salpetersäure

Neben der Anfangskonzentration der Salpetersäure dürfte auch deren molares Verhältnis zum Cyclohexan für den Reaktionsverlauf von Bedeutung sein. Mit fortschreitender Reaktion wird Salpetersäure verbraucht, und das sich bildende Wasser bewirkt eine zusätzliche Verdünnung des Reaktionsgemisches. Verdünntere Salpetersäure bevorzugt wohl die Nitrierungsreaktion, doch verringert sich in diesem Moment auch der Umsatz pro Zeiteinheit beträchtlich. Wird dagegen mit einem zu grossen Ueberschuss an Salpetersäure gearbeitet, so kommt deren oxydative Wirkung zu stark zur Geltung, und es resultieren niedrige Ausbeuten an Nitroverbindungen bei gleichzeitiger Erhöhung des Anteils der Oxydationsprodukte.

Nametkin (2) wies als erster auf die Wichtigkeit der relativen Menge der Salpetersäure hin. Nach seiner Ansicht soll diese im Gegensatz zu Konzentration und Temperatur nicht die Geschwindigkeit, sondern die Richtung der Reaktion beeinflussen. Bei richtiger Wahl des Verhältnisses Säure zu Kohlenwasserstoff sollen Nebenreaktionen stark zurückgedrängt werden können. Zu ähnlichen Ergebnissen kommt Grundmann (11), der zeigen konnte, dass bei einem molaren Verhältnis Salpetersäure zu Cyclohexan von 1 : 1 im wesentlichen nur Nitrocyclohexan entsteht.

In der nachfolgenden Tabelle sind einige Beispiele zusammengestellt, aus denen der Einfluss der relativen Menge der Salpetersäure hervorgeht.

Tabelle 1 Einfluss der relativen Menge der Salpetersäure

Literatur	1)	2)	2)	11)	11)	4)
Molverhältnis Cyclohexan/HNO ₃	0,4	1	0,3	0,4	4	0,25
Konz. der HNO ₃ %	37,5	32	32	34	34	90
Umsatz an Cyclohexan %	69	29	55	20	2	-
Ausbeute an Nitro- cyclohexan %	21,0	43,4	29,4	39	58	13,7
Ausbeute an Adipinsäure %	18,7	17,1	23,7	0,6	25	31,4

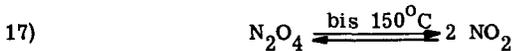
Im Gegensatz zu Nametkin fand Titov (42), dass durch Vergrösserung der Kohlenwasserstoffphase die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht werden kann. Er erklärt dies damit, dass nach dem von ihm postulierten Reaktionsmechanismus die Salpetersäure nur als Quelle der aktiven Stickstoffdioxydradikale dient. Die Geschwindigkeit hängt somit davon ab, wie rasch in der Salpetersäurephase Stickstoffdioxyd gebildet wird, und wie rasch dieses alsdann durch Diffusion in die Kohlenwasserstoffphase gelangt.

Es dürfte sich also bei der Frage der relativen Menge der einzusetzenden Salpetersäure um zwei überlagerte Probleme handeln, indem sowohl das molare, wie auch das volumenmässige Verhältnis der Reaktionskomponenten von Bedeutung sein dürfte. In engem Zusammenhang mit diesen Variablen dürfte auch die Durchmischung der beiden Phasen stehen.

5. Druckenwendung

Genauere Angaben über den Einfluss des Druckes bei der Nitrierung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit Salpetersäure fehlen in der Literatur fast gänzlich. Es scheint, dass der Höhe des Druckes, bei dem nitriert wird, nur sekundäre Bedeutung zukommt. Nach Grundmann (11) ist die Ausbeute an Nitroprodukten unabhängig vom Nitrierungsdruck. Letzterer muss nur so hoch sein, dass die Reaktionspartner bei den herrschenden Temperaturen flüssig vorliegen. Auch bei der Oxydation von Cyclohexan mit Salpetersäure (43, 6) wählte man den Druck nur um so viel höher, als es der Summe der Dampfdrucke der Reaktionskomponenten entspricht, dass einer weiteren Druckerhöhung durch eventuell auftretende azeotrope Mehrstoffgemische noch Rechnung getragen wird.

Zusätzlich wird das Arbeiten bei erhöhtem Druck die Löslichkeit des Stickstoffdioxids in der flüssigen Phase, vornehmlich im Kohlenwasserstoff, wo die Nitrierungsreaktion stattfindet, begünstigen (3). Andererseits wird mit steigendem Druck das Gleichgewicht



von rechts nach links verschoben (44). So beträgt zum Beispiel der Dissoziationsgrad von Distickstofftetroxyd bei 100°C und 1 ata 0,88, bei der gleichen Temperatur und 9 ata 0,48. Dies wirkt sich insofern nachteilig aus, als, wie Titov (46) zeigen konnte, beim Vorliegen von undissoziiertem Distickstofftetroxyd in vermehrter Masse Cyclohexylnitrit gebildet wird.

6. Katalysatoren, Inhibitoren, Zusätze

Bei der Gasphasennitrierung der niederen Alkane konnten durch den Zusatz von Chlor, Brom und Sauerstoff erhebliche Verbesserungen der Umsätze und Ausbeuten erreicht werden (47). Nach Bachmann (48) beruht die katalytische Wirkung die-

ser Stoffe auf einer Erhöhung der Alkyldikalkonzentration.

Analoge Untersuchungen bei der Nitrierung in der flüssigen Phase sind nicht bekannt. Es wurde jedoch in einigen Fällen versucht, durch den Zusatz geeigneter Stoffe die Bildung unerwünschter Nebenprodukte zu unterdrücken.

Welz (8) schlägt in seinem Patent vor, den Anteil der Oxydationsprodukte dadurch zu vermindern, dass man der Salpetersäure Salze zugebe, welche die Löslichkeit der organischen Verbindungen herabsetzen. Als dazu besonders geeignete Salze führt er Natrium- und Kaliumchlorid, Natrium- und Kaliumsulfat, Magnesiumsulfat und Aluminiumsulfat auf. Er setzt sich damit in Widerspruch zu Grundmann (11), der den Einfluss von Alkalinitraten und -sulfaten untersuchte. Dabei soll ein Zusatz von 5 - 10% Kalium- oder Natriumnitrat nicht die Ausbeute, wohl aber den Umsatz pro Zeiteinheit annähernd verdoppelt haben. Alkalisulfate beeinflussen die Nitrierung dagegen negativ. Aus der Beobachtung, dass ein mit Sulfaten behandeltes Reaktionsgefäss seine ungünstigen Eigenschaften noch wochenlang behielt, schliesst Grundmann, dass dieser Effekt auf einer Verhinderung, bzw. Förderung reaktionshemmender katalytischer Einflüsse seitens des Materials des Reaktors beruhe. Aehnliche Beobachtungen machte auch Hodge (49) bei der Gasphasennitrierung. Allerdings empfiehlt er unter anderen die oben genannten Salze zur Reaktivierung der Reaktionsrohre.

7. Aufarbeitung des Reaktionsgemisches

An Reaktionsprodukten erhält man Gas, eine wässrige und eine organische Phase. Sofern in der Literatur überhaupt die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches besprochen wird, beschränken sich die Angaben im allgemeinen auf Methoden zur Auftrennung der Kohlenwasserstoffphase.

a) Aufarbeitung der Kohlenwasserstoffphase

Der organische Anteil des Reaktionsgemisches besteht zur Hauptsache aus nichtumgesetztem Cyclohexan und Nitrocyclohexan. Von den Nebenprodukten besitzen Cyclohexanol, Cyclohexanon, Cyclohexylnitrit und Cyclohexylnitrat einen tieferen Siedepunkt als Nitrocyclohexan, während sich die höher siedenden Produkte aus Di- und Polynitroverbindungen zusammensetzen. Die laboratoriumsmässige Trennung dieses Gemisches erfolgt nach allen Literaturzitaten durch fraktionierte Destillation. Zunächst wird das Cyclohexan bei Atmosphärendruck entfernt. Sodann wird im Vakuum eine Fraktion, bestehend aus den tiefersiedenden Produkten, und danach, eben-

falls im Vakuum, das Nitrocyclohexan abdestilliert. Vielfach wird empfohlen, das Nitrocyclohexan zur Reinigung in Natronlauge zu lösen und mit Kohlendioxyd wieder auszufällen (1, 9, 11, 23). Dabei sind jedoch Verluste durch Ketonbildung nicht zu vermeiden (50). Die niedrigsiedenden Verbindungen können durch weitere Fraktionierung aufgetrennt werden. Die Isolierung einheitlicher Produkte aus den höher als Nitrocyclohexan siedenden Anteilen bereitet dagegen infolge deren leichter Zersetzlichkeit grosse Schwierigkeiten. Es wurde vorgeschlagen, den Destillationsrückstand mit überschüssigem Alkali zu behandeln und dann mit Wasserdampf zu destillieren (11). Auf diese Weise konnten tertiäre Nitroverbindungen wie 1.2-Nitrocyclohexen und 1.1-Dinitrocyclohexan isoliert werden, da diese keine Salze bilden können.

Wird nur das Nitrocyclohexan in reiner Form gewünscht, so schlägt Welz (23) vor, das Reaktionsgemisch mit heisser 60%-iger Salpetersäure zu behandeln. Die Nebenprodukte werden dadurch hauptsächlich zu Adipinsäure oxydiert. Diese löst sich in der Salpetersäure, und im Cyclohexan verbleibt nur das Nitrocyclohexan, das auch in diesem Fall über sein Natriumsalz aufgearbeitet wird.

b) Aufarbeitung der wässrigen Phase

Die wässrige Phase enthält an organischen Produkten hauptsächlich Adipinsäure neben geringen Mengen niedriger molekularer Dicarbonsäuren (11). Ueber die quantitative Separierung dieser Stoffe von der verdünnten Salpetersäure bestehen keine Literaturangaben, da in allen Fällen nur die Adipinsäure interessierte, und sich diese meistens schon beim Abkühlen des Reaktionsgemisches in kristalliner Form ausschied.

Auch die quantitative Trennung von Dicarbonsäuregemischen ist relativ schwierig. In der älteren Literatur finden sich Angaben über die fraktionierte Kristallisation der Säuren (51) und ihrer Salze (52), über die Extraktion mit verschiedenen Lösungsmitteln (53) sowie über die fraktionierte Fällung durch Mineralsäure oder Salze (54). Alle diese Methoden dürften für quantitative Bestimmungen ungeeignet sein, da man hohe Verluste der Säuren in Kauf nehmen muss. Dagegen soll sich die fraktionierte Destillation der Methyl- oder Aethylester gut für eine quantitative Trennung eignen (55). Marvel (56) beschreibt eine chromatographische Methode, die von Higuchi (57) modifiziert wurde. Es handelt sich dabei um Verteilungschromatographie mit Wasser als stationärer Phase, das an Silicagel adsorbiert wird. Eluiert wird mit Chloroform-Butanolgemischen. Auch die Papierchromatographie kann zur Analyse von Dicarbonsäuren herbeigezogen werden (58).

Alle diese Analysenmethoden besitzen jedoch den Nachteil, dass der Zeitaufwand zu ihrer Durchführung sehr gross ist.

c) Analyse der Reaktionsgase

Ueber die Zusammensetzung der Reaktionsgase bei der Nitrierung von Cyclohexan sind nur einige wenige, qualitative Hinweise vorhanden. (9, 11, 18, 29).

Johnson (59) gibt eine Methode zur Analyse von Gasgemischen, die Stickstoffmonoxyd, Stickstoffdioxyd, Distickstoffmonoxyd, Stickstoff und Kohlendioxyd enthalten. Die zwei ersten Komponenten werden durch Titration bestimmt; Kohlendioxyd wird in Kalilauge absorbiert, das Stickoxydul mit Wasserstoff verbrannt, und der Stickstoffgehalt ergibt sich aus der Restgasmenge. Die erhaltenen Resultate weisen eine Genauigkeit von $\pm 1\%$ auf.

EXPERIMENTELLER TEIL

I. NITRIERUNG VON CYCLOHEXAN

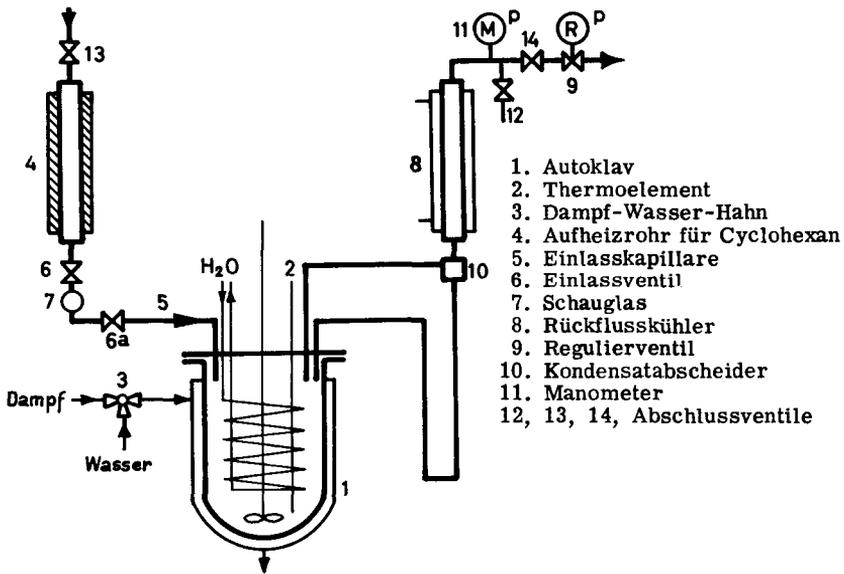
1. Einleitung

Die Nitrierung von Cyclohexan mit Salpetersäure in der flüssigen Phase ist eine seit über 60 Jahren bekannte Reaktion. In neuerer Zeit finden sich auch in der Patenlliteratur vermehrte Hinweise über diesen Nitrierungsprozess. Die bis jetzt erschienenen Veröffentlichungen lassen jedoch keine eindeutigen Schlüsse in Bezug auf die Wirkung der verschiedenen Versuchsvariablen zu, und die in dieser Beziehung vertretenen Meinungen stehen sich zum Teil diametral gegenüber. Die vorliegenden Versuche hatten zum Ziel, den Einfluss des Druckes, der Reaktionsdauer, des molaren Verhältnisses Cyclohexan zu Salpetersäure, der Temperatur sowie der Salpetersäurekonzentration abzuklären. Dabei wurde jedoch nicht primär eine maximale Ausbeute an Nitrocyclohexan angestrebt, sondern es ging vor allem darum, die Wechselwirkung von Nitrierung und Oxydation in Funktion der obigen Faktoren näher zu untersuchen. Auf Grund der erhaltenen Resultate sollte es sodann möglich sein, Aussagen über eine selektive Führung der Reaktion zu machen, sei es in Richtung der Nitrierung, oder aber bezüglich der Herstellung von Dicarbonsäuren.

2. Apparatur

Figur 1 zeigt den schematischen Aufbau der Apparatur, in welcher die Nitrierung von Cyclohexan durchgeführt wurde. Alle Teile, die mit Salpetersäure oder Stickoxyden in Kontakt kamen, bestanden aus säurebeständigem Stahl. Als Reaktionsgefäß (1) diente ein Rührautoklav aus V2A-Stahl von 2 lt Inhalt. Der Autoklav war mit einer spiralförmigen Innenkühlung versehen. Auf der Rührerwelle befanden sich übereinander zwei Propeller, die in Wechselwirkung mit einem innerhalb der Kühlschnecke angeordneten Leitblech eine zusätzliche vertikale Zirkulation des Reaktionsgutes und damit einen guten Durchmischungseffekt ergaben. Die Heizung des Autoklaven erfolgte mit Hochdruckdampf. Man hatte gegenüber einer elektrischen Heizung den Vorteil, dass einerseits die Reaktionstemperatur rascher erreicht wurde, und sich diese andererseits genauer konstant halten liess. Die Temperatur wurde mit

dem Thermoelement (2) kontrolliert und konnte auf $\pm 2^{\circ}\text{C}$ konstant gehalten werden. Die Dampfzuleitung war über den Dreiweghahn (3) mit dem Kaltwasser verbunden, so dass man bei zu stürmischer Reaktion die Möglichkeit hatte, den Autoklaven auch von aussen zu kühlen. Um bei der Reaktionsdauer den Einfluss des Aufheizens gänzlich zu eliminieren, wurde das Cyclohexan separat auf die Reaktionstemperatur gebracht. Dies geschah in einem Druckrohr (4) aus V4A-Stahl, welches mit einer elektrischen Heizung und automatischer Temperaturregulierung versehen war. Damit sich der Kohlenwasserstoff während des Einlassens in den Autoklaven nicht abkühlte, war die Einlasskapillare (5) ebenfalls mit einer elektrischen Heizung ausgerüstet.



Figur 1 Nitrierungsapparatur

Die Zuflussgeschwindigkeit des Kohlenwasserstoffes wurde mit dem Ventil (6) reguliert und konnte im Schauglas (7) kontrolliert werden. Ein weiteres Ventil unterhalb des Schauglases diente zur Druckentlastung des letzteren während der Versuche. Die sich bei der Reaktion bildenden Gase gelangten über den Druckkühler (8), einem mit Wasser gekühlten V4A-Rohr, zum Regulierventil (9). Eventuell ausgeschiedenes

Kondensat wurde im Abscheider (10) gesammelt und lief über einen Siphon in den Autoklaven zurück. Das Regulierventil (9) erlaubte es, in der Apparatur einen beliebigen Druck zwischen 0 - 50 atü einzuhalten, der mit dem Manometer (11) kontrolliert wurde. Die Genauigkeit der Druckregulierung betrug $\pm 0,5$ ata. Das Ventil (12) diente zur Entlüftung der Apparatur, während vor dem Regulierventil ein weiteres Ventil eingeschaltet war, mit dem das ganze System zu Dichtigkeitsprüfungen abgeschlossen werden konnte. Die Gase, welche die Apparatur verliessen, passierten vier Kühlfallen und wurden, nachdem man mit einer Gasuhr ihre Menge bestimmt hatte, in den Abzug geleitet.

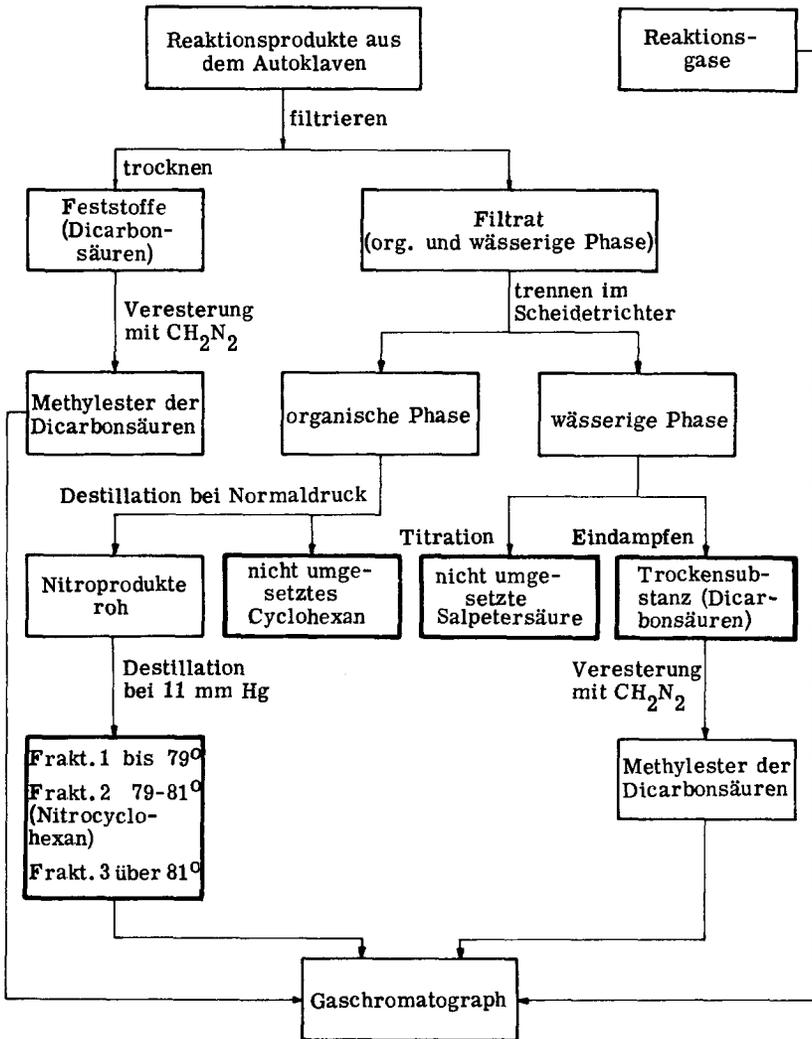
3. Durchführung der Versuche

Der Autoklav wurde mit Salpetersäure beschickt und auf die gewünschte Temperatur gebracht. Gleichzeitig wurde das Druckrohr (4) mit der entsprechenden Menge Cyclohexan gefüllt und ebenfalls aufgeheizt. Das totale Volumen der Salpetersäure und des Kohlenwasserstoffes betrug 1400 cm^3 , so dass ein Füllungsgrad des Reaktionsgefässes von 70% resultierte. Letzterer wurde für alle Versuche konstant gehalten, um apparativ bedingte Einflüsse auf die Reaktion nach Möglichkeit auszuschliessen. War die Reaktionstemperatur erreicht, so wurden die Ventile 6 und 6a geöffnet, und das Cyclohexan wurde durch Ansetzen eines kleinen Stickstoffüberdruckes bei Ventil 13 in den Autoklaven gedrückt. Bei voller Oeffnung der Ventile benötigten 500 cm^3 Cyclohexan zum Einfließen ca. zwei Minuten. Befand sich alles Cyclohexan im Autoklaven, so wurde das ganze System durch Aufpressen von Stickstoff auf den am Regulierventil (9) eingestellten Sollwert des Reaktionsdruckes gebracht. Die Ventile 6 und 6a wurden geschlossen, und man liess während der gewünschten Zeit reagieren. Das sichtbare Einsetzen der Reaktion, je nach Bedingungen nach 5 - 15 Minuten, äusserte sich im Entweichen von Gasen beim Regulierventil 9. Nach Ablauf der Reaktionsdauer wurde der Heizdampf abgestellt und der Inhalt des Autoklaven mit Hilfe der Innenkühlung innerhalb 2 - 3 Minuten auf Zimmertemperatur abgekühlt. Durch vollständiges Oeffnen des Regulierventiles wurde auf Normaldruck entspannt, worauf das Reaktionsgemisch ausgetragen werden konnte.

4. Aufarbeitung des Reaktionsgemisches

Da eine grosse Zahl von Versuchen zu erwarten war, sollte es die gewählte Aufarbeitungsmethode gestatten, rasch und quantitativ eine grobe Aufteilung des Reaktionsgemisches in Komponenten mit charakteristischen Eigenschaften zu erreichen. Andererseits sollte man aber doch auch die Möglichkeit haben, wenn nötig, jede einzelne der anfallenden Substanzen zu erfassen. Zudem musste vermieden werden, dass sich die zum Teil recht instabilen Verbindungen während der Aufarbeitung veränderten. Das nachfolgende Schema, (Figur 2), zeigt die gewählte Aufarbeitungsmethode. Sie beruht zur Hauptsache auf Destillationsvorgängen, wobei jedoch nirgends Temperaturen über 100°C angewendet wurden.

Das Reaktionsprodukt aus dem Autoklaven wurde, falls sich Feststoffe, zur Hauptsache Adipinsäure, ausgeschieden hatten, filtriert. Die Festprodukte wurden am Vakuum getrocknet, mit Diazomethan verestert und gaschromatographisch untersucht. Das Filtrat wurde in die wässrige und die organische Phase aufgeteilt. Aus letzterer wurde das nicht umgesetzte Cyclohexan bei Normaldruck abdestilliert, und der Rückstand durch fraktionierte Destillation bei 11 mm Hg in einer Vigreux-Kolonnen in drei Fraktionen aufgetrennt. Die mittlere Fraktion, Sdp. $79 - 81^{\circ}\text{C}$, enthielt das Nitrocyclohexan. In der wässrigen Phase wurde durch Titration mit 1 n Natronlauge die Gesamtsäure bestimmt. Durch schonendes Eindampfen eines aliquoten Teiles der wässrigen Phase bei 30°C im Vakuum ermittelte man die Menge der gelösten organischen Produkte, hauptsächlich Dicarbonsäuren. Deren Zusammensetzung ergab sich wiederum aus der gaschromatographischen Analyse der Methyl ester. Andererseits löste man eine Probe dieser Festprodukte in Wasser und titrierte mit Natronlauge. Durch Differenzbildung mit dem Titrationswert der wässrigen Phase erhielt man den Anteil der nicht umgesetzten Salpetersäure. Für Reihenversuche wurde die Aufarbeitung nur bis zu den in Figur 2 stark ausgezogenen Feldern durchgeführt.



Figur 2 Schematische Darstellung der Aufarbeitungsmethode

Im folgenden seien die nach dem obigen Schema erhaltenen Reaktionskomponenten kurz charakterisiert, ohne dass auf die Versuche, die dazu führten, näher eingetreten werden soll.

a) Nitrocyclohexan

Die mittlere Fraktion der Vakuumdestillation, (Sdp. 79 - 81°C), besteht zu 96 - 97 % aus Nitrocyclohexan. Die geringen Mengen der auftretenden Verunreinigungen setzen sich aus Cyclohexanol und Cyclohexylnitrat zusammen.

b) Dicarbonsäuren

Diese scheiden sich zum Teil bereits beim Abkühlen des Reaktionsgemisches aus. Andererseits erhält man sie durch Eindampfen der wässrigen Phase. Sie bestehen zur Hauptsache aus Adipin-, Glutar- und Bernsteinsäure, sowie einem geringen Anteil von Malon- und Oxalsäure. Der Berechnung der Ausbeuten in den nachfolgenden Versuchsreihen wurde jeweils das Molekulargewicht der Adipinsäure zu Grunde gelegt.

c) Niedrigsiedende Produkte

Die erste Fraktion der Vakuumdestillation, (Sdp. 25 - 78°C), enthält Cyclohexanol, Cyclohexylnitrit und Cyclohexylnitrat sowie Spuren von Cyclohexanon. Dieses Gemisch soll in der Folge immer als niedrigsiedende Produkte bezeichnet werden.

d) Höhersiedende Produkte

Der Rückstand der Vakuumdestillation, (Sdp. über 82°C), setzt sich aus Di- und Polynitroverbindungen sowie Nitrocyclohexan zusammen. Er wird in dieser Arbeit unter dem Begriff Polynitroverbindungen zusammengefasst.

e) Gasförmige Reaktionsprodukte

Diese enthalten Stickstoffmonoxyd, Stickoxydul, Stickstoff und Kohlendioxyd sowie geringe Mengen von Stickstoffdioxyd.

5. Druckabhängigkeit

Die vorliegende Versuchsserie soll darüber Auskunft geben, in welcher Beziehung die Umsetzung von Cyclohexan mit Salpetersäure durch den Druck beeinflusst wird. Bei diesen Versuchen wurde der Druck zwischen 3 und 30 atü variiert. Die übrigen Versuchsvariablen wurden konstant gehalten und in ihrer Grösse anhand der Literatur so festgelegt, dass eine Bevorzugung der Nitrierungsreaktion zu erwarten

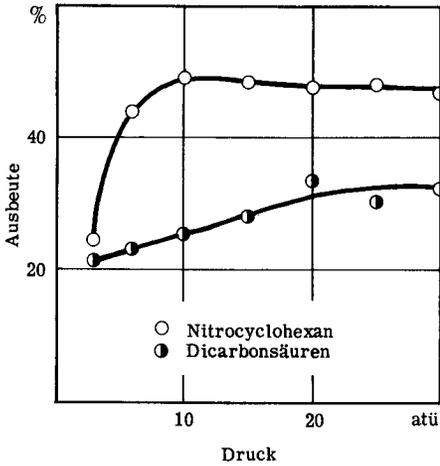
war. Die Ergebnisse sind aus der Tabelle 2 sowie den Figuren 3 - 6 ersichtlich. Die Figuren 3 und 4 zeigen die Ausbeutekurve für das Nitrocyclohexan und die Dicarbonsäuren. Diejenige des Nitrocyclohexans steigt im Bereich von 3 - 10 atü steil an, wird dann aber durch weitere Druckerhöhung praktisch nicht mehr beeinflusst. Die Kurven der Dicarbonsäuren weisen einen ähnlichen Verlauf auf, doch ist ihr Anstieg viel weniger ausgeprägt, und es wird erst bei 20 atü ein konstanter Wert erreicht. Auch der Umsatz an Cyclohexan und Salpetersäure ist stark vom Druck abhängig. (Figur 5). Eine Druckerhöhung von 3 auf 20 atü bewirkt eine Steigerung des Umsatzes um mehr als das Doppelte. Interessant ist dabei, dass die beiden Kurven fast parallel verlaufen, und pro Mol umgesetztes Cyclohexan im Durchschnitt zwei Mole Salpetersäure verbraucht werden. Die prozentuale Zusammensetzung der Reaktionsprodukte ändert sich im wesentlichen nur zwischen 3 und 10 atü. (Figur 6). Die Kurve für das Nitrocyclohexan ist dabei durch einen steilen Anstieg und das Durchlaufen eines Maximums bei 10 atü gekennzeichnet. Bei noch höherem Druck wird der Anteil der Nitroprodukte wiederum etwas kleiner. Beinahe reziprok zu dieser Kurve verläuft diejenige der Dicarbonsäuren. Die Menge der Polynitroverbindungen und der niedrigsiedenden Produkte wird dagegen durch den Druck nur wenig beeinflusst. Erstere nimmt mit steigendem Druck etwas zu, währenddem sich der Anteil der niedrigsiedenden Produkte verringert.

Tabelle 2 Nitrierung von Cyclohexan bei verschiedenen Drucken

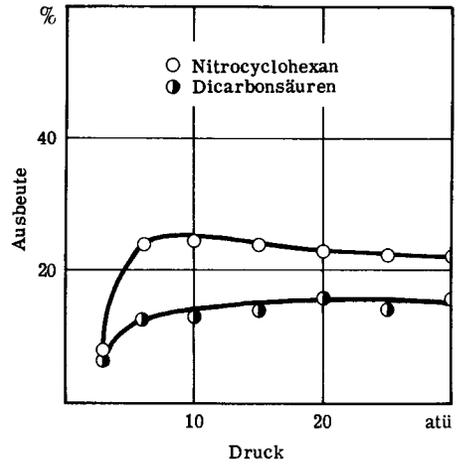
Salpetersäure : 1000 g, 834 cm³, 33%-ig (5,24 Mole)
 Cyclohexan : 441 g, 566 cm³, (5,24 Mole)
 Versuchsdauer : 60 Minuten
 Temperatur : 120°C
 Molverhältnis : Cyclohexan/Salpetersäure = 1 : 1

Versuch	No.	1	2	3	4	5	6	7
Druck	atü	3	6	10	15	20	25	30
Umsatz an Cyclohexan	%	5,3	14,5	17,4	19,8	20,2	21,4	19,7
Umsatz an Salpetersäure	%	17,2	26,8	34,6	40,2	42,3	46,4	41,2
Ausbeute bezogen auf umgesetztes Cyclohexan								
Nitrocyclohexan	%	24,6	43,6	48,9	48,4	47,8	48,1	46,5
Dicarbonsäuren	%	21,3	22,9	25,2	28,0	33,3	30,1	32,2
Ausbeute bezogen auf umgesetzte Salpetersäure								
Nitrocyclohexan	%	7,6	23,6	24,6	23,8	22,8	22,2	22,2
Dicarbonsäuren	%	6,6	12,4	12,6	13,8	15,9	13,9	15,5
Gasmenge	lt	10,3	16,7	17,7	21,9	22,4	23,6	22,0
Reaktionsprodukte bezogen auf 100 Teile umgesetztes Cyclohexan								
Nitrocyclohexan	Teile	37,8	66,8	75,0	74,3	73,2	73,7	71,4
Dicarbonsäuren	Teile	37,1	39,8	43,6	48,6	57,8	52,4	55,8
niedrigsiedende Produkte	Teile	1,7	8,0	7,4	7,2	6,6	5,8	3,6
Polynitroverbindungen	Teile	10,7	10,6	12,3	14,5	15,3	15,9	18,9
total	Teile	87,3	125	138	145	153	148	150
Prozentuale Zusammensetzung der Reaktionsprodukte								
Nitrocyclohexan	%	43,3	53,4	54,2	51,4	47,9	49,9	47,7
Dicarbonsäuren	%	42,5	31,8	31,5	33,6	37,8	35,5	37,3
niedrigsiedende Produkte	%	1,9	6,4	5,4	5,0	4,3	3,9	2,4
Polynitroverbindungen	%	12,3	8,4	8,9	10,0	10,0	10,7	12,6

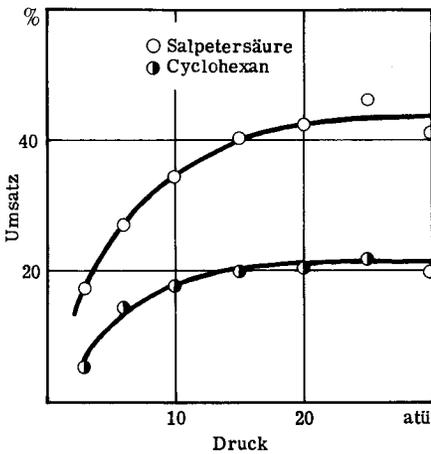
Die Umsetzung von Cyclohexan mit Salpetersäure wird somit in nennenswerter Weise nur zwischen 0 und 10 atü durch den Druck beeinflusst. Das Arbeiten bei erhöhtem Druck bringt dabei primär eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit mit sich. Dies dürfte dadurch bedingt sein, dass mit steigendem Druck die Löslichkeit des Stickstoffdioxids im Reaktionsgemisch zunimmt.



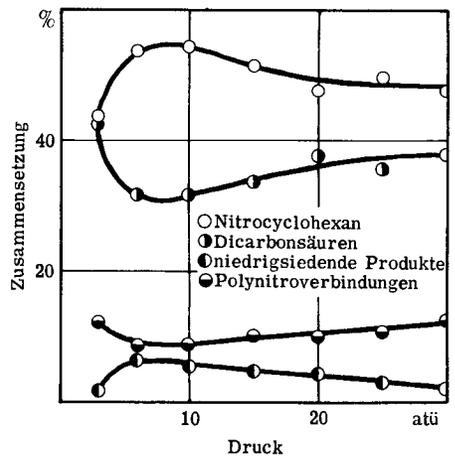
Figur 3 Ausbeute an Nitrocyclohexan und an Dicarbonsäuren bezogen auf umgesetztes Cyclohexan in Abhängigkeit des Druckes



Figur 4 Ausbeute an Nitrocyclohexan und an Dicarbonsäuren bezogen auf umgesetzte Salpetersäure in Abhängigkeit des Druckes



Figur 5 Umsatz an Cyclohexan und Salpetersäure in Abhängigkeit des Druckes



Figur 6 Zusammensetzung der Reaktionsprodukte in Abhängigkeit des Druckes

Bei niedriger Reaktionsgeschwindigkeit bleibt die Salpetersäurekonzentration länger auf einem relativ hohen Wert, und die Nitroverbindungen können in vermehrtem Masse weiter umgesetzt werden. Damit erklärt sich die geringe Ausbeute an Nitrocyclohexan bei niedrigen Drucken. Werden optimale Resultate bezüglich des Umsatzes an Cyclohexan und der Ausbeute an Nitrocyclohexan angestrebt, so muss die Reaktion bei einem Druck von 10 - 15 atü durchgeführt werden. Eine weitere Druckerhöhung hat auf die Ausbeute an Nitroverbindungen keinen Einfluss mehr, und auch die Ausbeute an Dicarbonsäuren wird nur unwesentlich gesteigert. Die Versuche geben jedoch keinen Aufschluss darüber, ob die Dicarbonsäuren zur Hauptsache aus Nebenprodukten, wie Cyclohexanol und Cyclohexylnitrit, gebildet werden, oder ob sie aus einer sekundären Oxydation des Nitrocyclohexans herrühren.

6. Einfluss der Reaktionsdauer

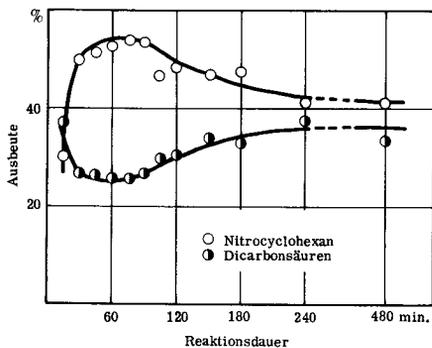
Ein wichtiger Faktor bei der Nitrierung von Cyclohexan, besonders in Bezug auf die Zusammensetzung der Endprodukte, dürfte die Reaktionsdauer sein. Es wurde daher eine Versuchsserie mit zunehmender Reaktionsdauer von 15 bis 480 Minuten durchgeführt. Auf Grund der Resultate der vorangehenden Untersuchungen wurde bei einem Druck von 15 atü gearbeitet, und auch die übrigen Versuchsvariablen wurden analog wie bei den Druckversuchen gewählt.

Mit steigender Reaktionsdauer nimmt die Ausbeute an Nitrocyclohexan zu, erreicht bei 75 Minuten ein Maximum und sinkt dann wieder langsam ab. (Figuren 7 und 8). Im Gegensatz dazu durchläuft die Ausbeutekurve der Dicarbonsäuren an der gleichen Stelle ein Minimum, und bei langer Versuchsdauer werden die Ausbeuten an Nitrocyclohexan und an Dicarbonsäuren von derselben Größenordnung. Der Umsatz an Cyclohexan und Salpetersäure steigt bis zu einer Reaktionszeit von 120 Minuten linear an, wobei wiederum die doppelte Menge an Salpetersäure gegenüber dem Cyclohexan verbraucht wird. (Figur 9). Bei noch längerer Reaktionsdauer erhöht sich dagegen der Umsatz an Cyclohexan nicht mehr, sondern bleibt konstant auf ca. 40%. Dementsprechend verläuft auch die Umsatzkurve der Salpetersäure viel flacher und erreicht nach 480 Minuten 98%. Figur 10 zeigt die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte. Der Anteil des Nitrocyclohexans nimmt anfänglich stark zu und verringert sich mit steigender Reaktionszeit nur wenig. Einen entgegengesetzten Verlauf weist die Kurve der Dicarbonsäuren auf, wobei deren Menge zwischen 60 und 180 Minuten stark ansteigt. Der Anteil der niedrigsiedenden Produkte sinkt nach zweistündiger Versuchsdauer praktisch auf Null ab, während sich derjenige der Polynitroverbindungen nur wenig verändert.

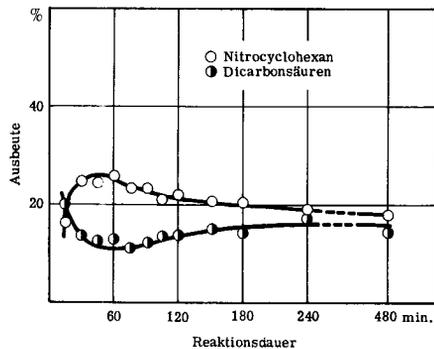
Tabelle 3 Nitrierung von Cyclohexan bei verschiedener Reaktionsdauer

Salpetersäure : 1000 g, 834 cm³, 33%-ig (5,24 Mole)
 Cyclohexan : 441 g, 566 cm³, (5,24 Mole)
 Temperatur : 120°C
 Druck : 15 atü
 Molverhältnis : Cyclohexan/Salpetersäure = 1 : 1

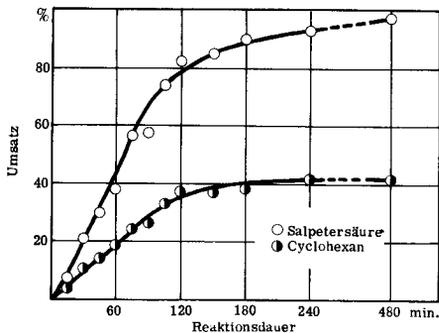
Versuch	No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Reaktionsdauer	Minuten	15	30	45	60	75	90	105	120	150	180	240	480
Umsatz an Cyclohexan	%	4,0	10,3	14,3	18,9	24,4	26,0	33,4	37,2	37,4	38,2	42,2	41,6
Umsatz an Salpetersäure	%	7,4	20,7	30,0	38,3	56,2	57,2	74,2	82,1	84,7	89,4	92,8	98,0
Ausbeute bezogen auf umgesetztes Cyclohexan													
Nitrocyclohexan	%	30,1	49,6	51,0	52,2	53,5	51,3	46,6	48,1	46,6	47,2	41,2	41,3
Dicarbonsäuren	%	37,2	27,4	26,5	25,9	25,5	26,7	29,6	30,0	33,8	32,7	37,8	33,3
Ausbeute bezogen auf umgesetzte Salpetersäure													
Nitrocyclohexan	%	16,3	24,7	24,3	25,8	23,2	23,3	21,0	21,8	20,6	20,3	18,7	17,5
Dicarbonsäuren	%	20,2	13,7	12,6	12,8	11,1	12,1	13,3	13,6	14,8	14,0	17,2	14,1
Gasmenge	lt	0,5	7,7	13,7	21,3	36,1	40,1	57,8	71,8	72,8	79,7	79,3	92,4
Reaktionsprodukte bezogen auf 100 Teile umgesetztes Cyclohexan													
Nitrocyclohexan	Teile	46,2	76,2	78,4	80,2	82,1	78,8	71,5	73,8	71,6	72,5	63,3	63,4
Dicarbonsäuren	Teile	64,7	47,6	46,1	45,1	44,4	46,3	51,4	52,2	58,7	56,8	65,8	57,8
niedrigsiedende Produkte	Teile	1,1	6,1	8,7	10,8	8,3	7,5	4,7	0,7	1,1	1,6	1,3	0,5
Polynitroverbindungen	Teile	14,1	10,8	12,1	12,9	12,6	11,3	9,3	8,6	8,6	8,8	6,0	4,1
total	Teile	126	141	145	149	147	144	137	135	140	140	136	126
Prozentuale Zusammensetzung der Reaktionsprodukte													
Nitrocyclohexan	%	36,6	54,1	53,9	53,8	55,7	54,8	52,3	54,6	51,2	51,9	46,4	50,4
Dicarbonsäuren	%	51,4	33,8	31,8	30,2	30,1	32,2	37,6	38,6	41,9	40,7	48,3	46,0
niedrigsiedende Produkte	%	0,9	4,3	6,0	7,3	5,6	5,2	3,4	0,5	0,8	1,1	0,9	0,4
Polynitroverbindungen	%	11,1	7,8	8,3	8,7	8,6	7,8	6,7	6,3	6,1	6,3	4,4	3,2



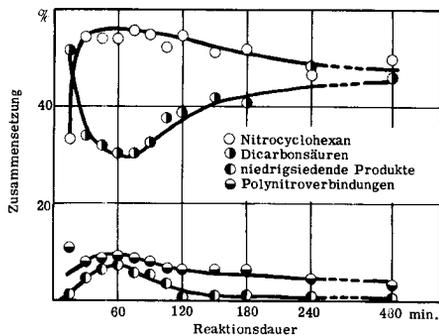
Figur 7 Ausbeute an Nitrocyclohexan und an Dicarbonsäuren bezogen auf umgesetztes Cyclohexan in Abhängigkeit der Versuchsdauer



Figur 8 Ausbeute an Nitrocyclohexan und an Dicarbonsäuren bezogen auf umgesetzte Salpetersäure in Abhängigkeit der Versuchsdauer



Figur 9 Umsatz an Cyclohexan und Salpetersäure in Abhängigkeit der Versuchsdauer



Figur 10 Zusammensetzung der Reaktionsprodukte in Abhängigkeit der Versuchsdauer

Wie erwartet, wird durch die Versuchsdauer hauptsächlich die Reaktionsrichtung beeinflusst, indem bei verlängerter Reaktionszeit die Menge der Oxydationsprodukte zunimmt. Die geringe Ausbeute an Nitrocyclohexan bei kurzer Versuchsdauer kann damit erklärt werden, dass die Reaktion anfänglich durch die Bildungsgeschwindigkeit des Stickstoffdioxyds kontrolliert wird; d. h. es ist eine bestimmte, minimale Konzentration an Stickstoffdioxyd nötig, damit die Reaktion richtig einsetzen kann. Wie sich aus dem linearen Anstieg der Umsatzkurven ergibt, verläuft die Umsetzung anschliessend mit konstanter Geschwindigkeit. Dies jedoch nur so lange, als die Konzentration der Salpetersäure genügend gross ist, um das verbrauchte Stickstoffdioxyd ständig nachzuliefern. Ist letzteres nicht mehr möglich - bei den vorliegenden Versuchen nach 120 Minuten und einem Salpetersäureumsatz von 80% - so kommt die Nitrierungsreaktion zum Stillstand. Die Tatsache, dass mit zunehmender Versuchsdauer die Menge des Nitrocyclohexans, der niedrigsiedenden Produkte und der Polynitroverbindungen kleiner wird, und sich gleichzeitig der Anteil der Dicarbonsäuren vergrössert, lässt den Schluss zu, dass alle diese drei Komponenten unter dem Einfluss der Salpetersäure in Dicarbonsäuren übergehen können. Wird eine optimale Ausbeute an Nitrocyclohexan angestrebt, so ist es daher empfehlenswert, mit einer Reaktionsdauer von 60 - 75 Minuten zu arbeiten.

7. Einfluss der relativen Menge an Salpetersäure

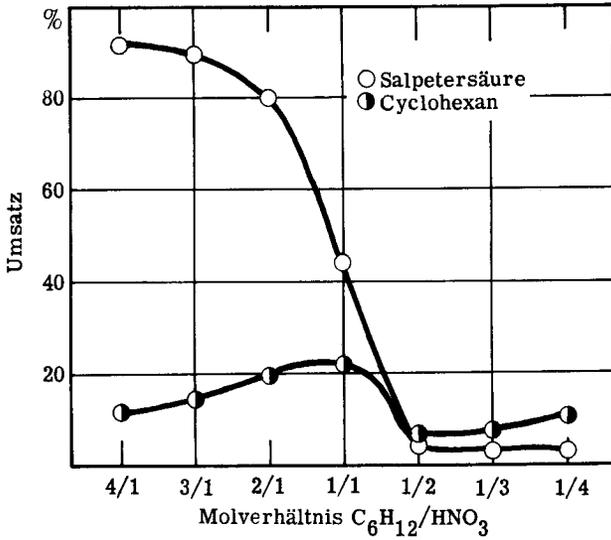
Die Auswertung der Resultate aus den Untersuchungen über den Einfluss der Reaktionsdauer zeigte, dass die Salpetersäure relativ rasch verbraucht wird, die Reaktion bei zu niedriger Salpetersäurekonzentration langsamer verläuft, und in diesem Moment Oxydationsvorgänge bevorzugt werden. Es schien daher interessant, den Einfluss der anfänglich vorhandenen Salpetersäuremenge näher abzuklären. Zu diesem Zweck wurde eine Versuchsserie durchgeführt, bei welcher das Molverhältnis Cyclohexan zu Salpetersäure in den Grenzen 4 bis 0,25 variiert wurde. Um apparativ bedingte Einflüsse nach Möglichkeit auszuschliessen, wurde die Menge der beiden Edukte so gewählt, dass immer derselbe Füllungsgrad des Autoklaven resultierte.

In Bezug auf den Umsatz an Salpetersäure wäre zu erwarten, dass dieser anfänglich, also bei kleiner relativer Menge, sehr gross sein müsste, und dann, entsprechend der Zunahme der Säuremenge im Reaktionsgemisch, kleiner würde. Einen entgegengesetzten Verlauf sollte die Umsatzkurve des Cyclohexans aufweisen. Wie Figur 11 zeigt, trifft dies bei kleinen relativen Mengen an Salpetersäure auch zu.

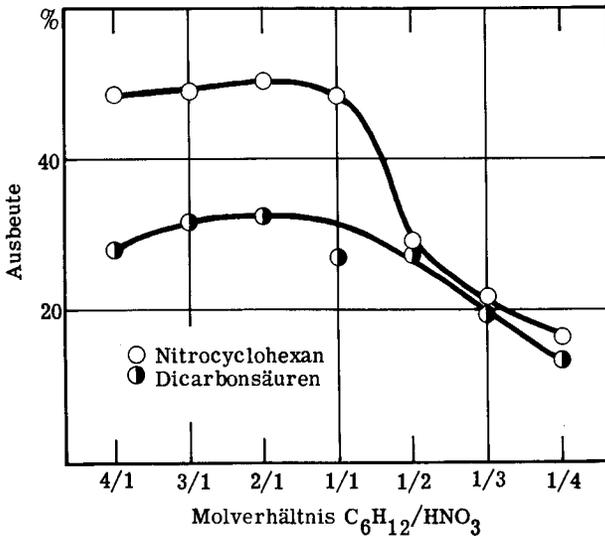
Tabelle 4 Nitrierung von Cyclohexan: Einfluss der relativen Menge an Salpetersäure

Versuchsdauer : 60 Minuten
 Temperatur : 120°C
 Druck : 15 atü
 Salpetersäurekonzentration : 33%-ig

Versuch	No.	1	2	3	4	5	6	7
Molverhältnis	C_6H_{12}/HNO_3	4 : 1	3 : 1	2 : 1	1 : 1	1 : 2	1 : 3	1 : 4
Menge Cyclohexan	ml	1023	939	806	566	355	258	203
	g	798	732	628	441	277	201	158
Menge Salpetersäure	ml	377	461	594	834	1045	1142	1197
	g	453	553	713	1000	1253	1371	1435
Umsatz an Cyclohexan	%	11,6	14,3	19,5	21,6	6,0	7,3	10,1
Umsatz an Salpetersäure	%	91,6	89,4	80,0	43,9	5,4	2,9	2,9
Ausbeute bezogen auf umgesetztes Cyclohexan								
Nitrocyclohexan	%	48,6	48,9	50,5	48,4	28,8	21,7	16,3
Dicarbonsäuren	%	28,4	31,8	32,6	26,7	27,1	19,2	13,3
Ausbeute bezogen auf umgesetzte Salpetersäure								
Nitrocyclohexan	%	24,6	23,5	24,6	23,8	16,0	18,2	14,3
Dicarbonsäuren	%	14,4	15,3	15,9	13,1	15,0	16,1	11,6
Gasmenge	lt	20,2	30,6	39,6	24,3	1,4	0,5	0,2
Reaktionsprodukte bezogen auf 100 Teile umgesetztes Cyclohexan								
Nitrocyclohexan	Teile	74,5	75,1	77,5	74,2	43,6	33,4	25,0
Dicarbonsäuren	Teile	49,4	55,2	56,7	46,4	47,1	33,4	23,1
niedrigsiedende Produkte	Teile	4,5	4,6	3,5	8,2	4,6	3,5	2,6
Polynitroverbindungen	Teile	12,6	11,6	11,9	11,6	5,2	4,9	5,8
total	Teile	141	147	150	140	101	75,2	56,5
Prozentuale Zusammensetzung der Reaktionsprodukte								
Nitrocyclohexan	%	52,9	51,3	51,8	52,9	43,6	44,4	44,3
Dicarbonsäuren	%	35,0	37,7	38,0	33,0	46,9	44,4	40,9
niedrigsiedende Produkte	%	3,2	3,1	2,3	5,8	4,6	4,7	4,6
Polynitroverbindungen	%	8,9	7,9	7,9	8,3	5,1	6,5	10,2



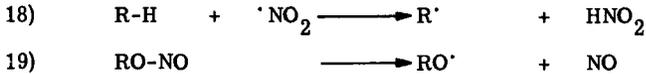
Figur 11 Umsatz an Cyclohexan und Salpetersäure in Abhängigkeit des Molverhältnisses Cyclohexan / Salpetersäure



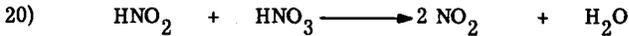
Figur 12 Ausbeute an Nitrocyclohexan und an Dicarbonsäuren bezogen auf umgesetztes Cyclohexan in Abhängigkeit des Molverhältnisses

Die Umsatzkurve fällt jedoch dann sehr stark ab, und schon bei einem geringen Ueberschuss an Salpetersäure sinkt der Umsatz praktisch auf Null. Entsprechend steigt der Umsatz an Cyclohexan in diesem Moment nicht mehr an, sondern fällt, ganz wider Erwarten, ebenfalls auf sehr niedrige Werte ab. Die Ausbeute an Nitrocyclohexan und an Dicarbonsäuren, bezogen auf das umgesetzte Cyclohexan, verändert sich beim Arbeiten mit einem Ueberschuss an Cyclohexan bis zum Molverhältnis 1/1 nur unwesentlich. Wird dagegen die Reaktion mit einem Ueberschuss an Salpetersäure durchgeführt, so verringert sich der Anfall an Nitrocyclohexan, und gleichzeitig wird der Anteil der Dicarbonsäuren von der gleichen Größenordnung wie derjenige des Nitrocyclohexans. Es steht somit fest, dass, sobald das Molverhältnis Cyclohexan zu Salpetersäure kleiner als eins wird, sich die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich vermindert. Bevor auf die möglichen Ursachen dieses Phänomens näher eingetreten wird, seien einige grundsätzliche Erörterungen über den Reaktionsverlauf angefügt.

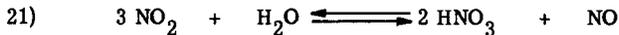
Wie im theoretischen Teil gezeigt wurde, liegt der Nitrierung aliphatischer Kohlenwasserstoffe mit Salpetersäure ein Radikalmechanismus zugrunde. Die Umsetzung geht somit in der Kohlenwasserstoffphase vor sich, während die Salpetersäure nur als Quelle zur Nachlieferung des Stickstoffdioxyds dient. Demzufolge ist anzunehmen, dass Stofftransportvorgänge zwischen den beiden Phasen für den Reaktionsverlauf eine nicht zu vernachlässigende Bedeutung haben. Zu Beginn der Reaktion enthält der Kohlenwasserstoff nur wenig Stickstoffdioxyd, welches sofort verbraucht wird. Der weitere Fortgang der Umsetzung wird nunmehr dadurch bestimmt, wie rasch das Stickstoffdioxyd aus der Salpetersäure in die Kohlenwasserstoffphase gelangt, und wie rasch es in dieser weiterreagiert. Ist das zu nitrierende Alkan sehr reaktionsfähig, so setzt sich das in die Kohlenwasserstoffphase eintretende Stickstoffdioxyd momentan um, und die Reaktionsgeschwindigkeit wird somit durch den Stoffübergang des Stickstoffdioxyds kontrolliert. Erfolgt dagegen die Anlagerung der Nitrogruppe nur langsam, so wird dieser Schritt geschwindigkeitsbestimmend, und die Kohlenwasserstoffphase könnte sich also an Stickstoffdioxyd übersättigen. Dabei darf jedoch nicht ausser acht gelassen werden, dass die Umsetzung des Kohlenwasserstoffes mit den Stickstoffdioxydradikalen in gewissem Masse deren Entstehung aus der Salpetersäure beeinflusst. Sowohl die bei der primären Alkylnitradikal-Bildung entstehende salpetrige Säure, (Gleichung 18) wie auch Stickstoffmonoxyd aus dem Zerfall von Alkylnitriten, (Gleichung 19), reagieren nämlich mit der Salpetersäure und ergeben Stickstoffdioxyd.



Die salpetrige Säure kann sich mit der Salpetersäure wie folgt umsetzen:



Auch Stickstoffmonoxyd ergibt in Gegenwart von Salpetersäure Stickstoffdioxid:



Die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion:

$$22) \quad K_p = \frac{p_{\text{NO}} \cdot (p_{\text{HNO}_3})^2}{p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (p_{\text{NO}_2})^3}$$

wurde von Forsythe (64) bestimmt. Sie beträgt bei 400° K $1,87 \cdot 10^{-4}$. Die Analyse der Reaktionsgase ergab für das Stickstoffmonoxyd einen Gehalt von ca. 20%, und somit beträgt der Partialdruck bei einem Gesamtdruck von 16 ata ungefähr 3 ata. Bestimmt man auf Grund dieses Wertes den Partialdruck des Stickstoffdioxids aus Gleichung 22, so erhält man bei 120°C und für 35%-ige Salpetersäure ebenfalls 2,5 - 3 ata. Je verdünnter aber die Salpetersäure wird, umso mehr verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten des Stickstoffmonoxyds.

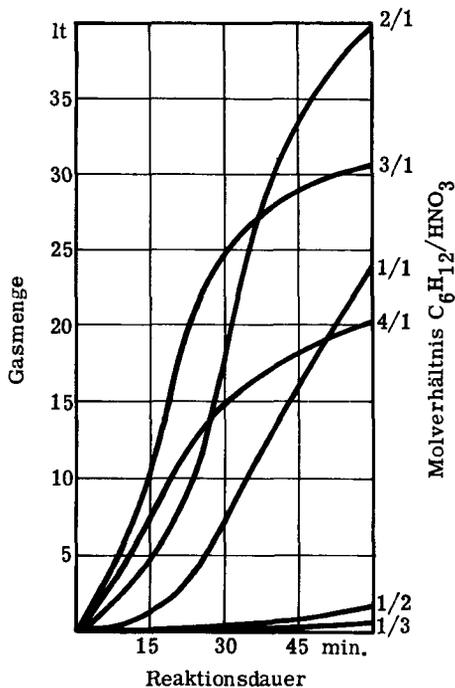
Sinkt nun aber mit fortschreitender Reaktion die Konzentration der Salpetersäure zu stark ab, so steht nicht mehr genügend Stickstoffdioxid zur Verfügung, und die Umsetzung kommt langsam zum Stillstand.

Der Reaktionsverlauf der Nitrierung lässt sich somit in drei Perioden einteilen: *Erstens eine Initialperiode, welche durch eine allmähliche Zunahme der Umsetzungsgeschwindigkeit gekennzeichnet ist. Als nächste folgt eine Periode konstanter Reaktionsgeschwindigkeit; letztere ist entweder davon abhängig, wie rasch das Stickstoffdioxid in die Kohlenwasserstoffphase transportiert wird, oder wie schnell sich dieses mit den Alkylradikalen umsetzt. Während der Endperiode sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit infolge der zurückgehenden Stickstoffdioxidkonzentration wiederum ab.*

Es wurde bei dieser Diskussion des Reaktionsverlaufes bewusst nicht auf die Oxydationsvorgänge eingetreten, da vorläufig nicht feststeht, ob diese als Parallel- oder Folgereaktionen zu betrachten sind. Dagegen stellt sich die Frage, durch wel-

che Faktoren der postulierte Reaktionsverlauf beeinflusst werden kann, und ob sich dieser durch irgendwelche äusseren Merkmale verfolgen lässt.

Bei den Untersuchungen über den Einfluss der Reaktionsdauer stellte man fest, dass es bezüglich der Ausbeute an Nitrocyclohexan ungünstig ist, die Umsetzung zu lange andauern zu lassen. Es wurde bereits dort vermutet, dass die günstige Reaktionszeit unter anderem von der Menge der anfänglich vorhandenen Salpetersäure abhängt. Wird nun, wie bei den vorliegenden Versuchen, das Molverhältnis variiert, so ergibt sich, dass bei Durchführung der Reaktion mit einem Ueberschuss an Salpetersäure die Gasentwicklung langsamer einsetzt. Dagegen verläuft die Reaktion beim Arbeiten mit einem Ueberschuss an Cyclohexan so stürmisch, dass es Mühe bereitet, die Temperatur konstant zu halten. Zudem entsteht immer umso mehr Gas, je grösser die Menge des gebildeten Nitrocyclohexans ist. Die Annahme liegt daher nahe, dass der zeitliche Verlauf der Gasentwicklung ein Mass für den Reaktionsverlauf darstellt.



Figur 13 Gasentwicklung in Funktion der Reaktionsdauer bei verschiedenen Molverhältnissen

In Figur 13 ist die Gasmenge in Funktion der Zeit mit dem Molverhältnis als Parameter aufgetragen. Die Kurven sind alle vom gleichen Typus und gestatten es, die drei erwähnten Reaktionsperioden deutlich zu unterscheiden. Allerdings ergibt sich der für die Endperiode charakteristische Kurvenverlauf nur, wenn entweder die Menge der anfänglich vorhandenen Salpetersäure klein gehalten oder die Reaktionsdauer entsprechend verlängert wird.

Die Initialperiode ist nach Figur 13 sehr stark von der relativen Menge der Salpetersäure abhängig. Je grösser diese ist, desto langsamer wird die Reaktion gestartet, desto länger ist also die Initialperiode. Somit muss angenommen werden, dass die Verschiebung des Molverhältnisses zugunsten der Salpetersäure entweder die primäre Bildungsgeschwindigkeit des Stickstoffdioxids oder aber die Zeit, die zu dessen Transport in die Kohlenwasserstoffphase benötigt wird, beeinflusst. Dabei dürfte die zweite dieser Möglichkeiten die wahrscheinlichere sein. Unterschiedliche Molverhältnisse bewirken nämlich auch eine Aenderung des volumenmässigen Verhältnisses der Reaktionskomponenten. Bei gleichbleibendem Füllungsgrad verschiebt sich mit steigender Salpetersäuremenge die Trennfläche der beiden Reaktionsphasen im Autoklaven von unten nach oben. Dadurch kann aber eine andersartige Durchmischung auftreten, welche ihrerseits eine Beeinflussung des Stofftransportes zwischen den beiden Phasen hervorrufen kann.

Arbeitet man mit einem Ueberschuss an Cyclohexan, so wird die Salpetersäure bei der gewählten Reaktionsdauer von 60 Minuten fast vollständig verbraucht. Es hat sich nun aber bei den Untersuchungen über den Einfluss der Reaktionsdauer gezeigt, dass zum Erreichen optimaler Resultate bezüglich der Ausbeute an Nitrocyclohexan die Salpetersäure nur zu ca. 40% umgesetzt werden sollte. Demzufolge kann erwartet werden, dass bei Molverhältnissen Cyclohexan zu Salpetersäure grösser als eins auch mit kürzeren Reaktionszeiten ebenso gute oder noch bessere Resultate erreicht werden.

8. Einfluss der Reaktionsdauer bei verschiedenen Molverhältnissen

Um festzustellen, wie weit die im vorangehenden Abschnitt geäußerten Vermutungen zutreffen, wurde der Einfluss der Reaktionsdauer zwischen 15 und 60 Minuten bei Molverhältnissen Cyclohexan zu Salpetersäure grösser als eins untersucht.

Die Figuren 14 und 15 zeigen die Zusammenhänge zwischen dem Umsatz an Cyclohexan und Salpetersäure, sowie den erreichten Ausbeuten an Nitrocyclohexan und Dicarbonsäuren. Ist anfänglich nur wenig Salpetersäure vorhanden, so wird diese rasch und fast vollständig umgesetzt. Beim Arbeiten mit einem vierfachen Ueberschuss an Cyclohexan beträgt der Umsatz an Salpetersäure schon nach 15 Minuten 60%. Somit ist der optimale Wert von 40%, wie er bei den Versuchen über den Einfluss der Reaktionsdauer gefunden wurde, bereits überschritten. Dementsprechend weist die Ausbeute an Nitrocyclohexan kein Maximum auf, sondern bleibt auch bei verlängerter Reaktionsdauer auf einem konstanten Wert von ca. 50%. Günstiger liegen die Verhältnisse, wenn die Reaktion nur mit einem dreifachen Ueberschuss an Cyclohexan durchgeführt wird. Nach 15 Minuten sind 40% der Salpetersäure verbraucht. Die Ausbeute an Nitrocyclohexan beläuft sich in diesem Moment auf 58% und fällt mit zunehmender Reaktionsdauer wieder leicht ab. Bei einem Molverhältnis Cyclohexan zu Salpetersäure von 2 : 1 werden zum Erreichen eines 40%-igen Salpetersäureumsatzes 30 Minuten benötigt. Es wäre daher zu erwarten, dass die Ausbeutekurve des Nitrocyclohexans an dieser Stelle ein Maximum durchlaufen würde. Dies ist jedoch nicht der Fall. Die beste Ausbeute wird ebenfalls schon nach 15 Minuten erhalten und verringert sich anschliessend nur wenig. Es lässt sich dies dadurch erklären, dass bei langsamerem Start der Reaktion das primär gebildete Nitrocyclohexan offenbar vermehrt durch Oxydation zerstört wird. Für diese Annahme spricht auch, dass beim Arbeiten mit äquimolaren Mengen der Edukte anfänglich die Ausbeute an Dicarbonsäuren grösser ist als diejenige an Nitrocyclohexan.

Werden optimale Ausbeuten an Nitrocyclohexan angestrebt, so ist die Verwendung eines Ueberschusses an Cyclohexan in zweifacher Hinsicht vorteilhaft: Einerseits erhöht sich die Umsetzungsgeschwindigkeit, und die Reaktionsdauer kann somit verkürzt werden; andererseits verringert sich die Initialperiode der Umsetzung, und dadurch wird die Bildung unerwünschter Nebenprodukte zurückgedrängt. Nachteilig bei dieser Arbeitsweise ist jedoch der geringe Umsatz an Cyclohexan.

Tabelle 5 Nitrierung von Cyclohexan bei verschiedener Reaktionsdauer

Salpetersäure : 453 g, 377 cm³, 33%-ig (2,37 Mole)
 Cyclohexan : 798 g, 1023 cm³, (9,48 Mole)
 Molverhältnis : Cyclohexan/Salpetersäure = 4 : 1
 Temperatur : 120°C
 Druck : 15 atü

Versuch	No.	1	2	3	4
Reaktionsdauer	Minuten	15	30	45	60
Umsatz an Cyclohexan	%	7,3	11,0	11,2	11,8
Umsatz an Salpetersäure	%	59,0	87,4	92,1	92,9
Ausbeute bezogen auf um- gesetztes Cyclohexan					
Nitrocyclohexan	%	50,0	49,4	51,2	48,0
Dicarbonsäuren	%	24,8	29,2	29,8	28,0
Ausbeute bezogen auf um- gesetzte Salpetersäure					
Nitrocyclohexan	%	24,8	24,9	24,9	24,4
Dicarbonsäuren	%	12,3	14,7	14,5	14,2
Gasmenge	lt	9,6	20,5	23,4	24,9
Reaktionsprodukte bezogen auf 100 Teile umgesetztes Cyclohexan					
Nitrocyclohexan	Teile	76,6	75,9	78,6	73,6
Dicarbonsäuren	Teile	43,0	50,8	51,8	48,7
niedrigsiedende Produkte	Teile	4,2	0,7	0,6	0,7
Polynitroverbindungen	Teile	16,1	13,8	12,9	11,6
total	Teile	140	141	144	135
Prozentuale Zusammensetzung der Reaktionsprodukte					
Nitrocyclohexan	%	54,8	53,8	54,6	54,7
Dicarbonsäuren	%	30,7	36,0	36,0	36,2
niedrigsiedende Produkte	%	3,0	0,5	0,4	0,5
Polynitroverbindungen	%	11,5	9,7	9,0	8,6

Tabelle 6 Nitrierung von Cyclohexan bei verschiedener Reaktionsdauer

Salpetersäure : 553 g, 461 cm³, 33%-ig (2,895 Mole)
 Cyclohexan : 732 g, 939 cm³, (8,69 Mole)
 Molverhältnis : Cyclohexan/Salpetersäure = 3 : 1
 Temperatur : 120°C
 Druck : 15 atü

Versuch	No.	1	2	3	4
Reaktionsdauer	Minuten	15	30	45	60
Umsatz an Cyclohexan	%	7,7	11,9	13,1	14,7
Umsatz an Salpetersäure	%	48,6	74,6	83,3	90,7
Ausbeute bezogen auf umgesetztes Cyclohexan					
Nitrocyclohexan	%	58,3	52,7	51,6	50,4
Dicarbonsäuren	%	25,6	28,5	31,3	29,1
Ausbeute bezogen auf umgesetzte Salpetersäure					
Nitrocyclohexan	%	27,7	25,2	24,4	24,5
Dicarbonsäuren	%	12,1	13,6	14,8	14,1
Gasmenge	lt	10,5	26,5	29,4	28,7
Reaktionsprodukte bezogen auf 100 Teile umgesetztes Cyclohexan					
Nitrocyclohexan	Teile	89,5	80,8	79,1	77,4
Dicarbonsäuren	Teile	44,4	49,6	54,4	50,6
niedrigsiedende Produkte	Teile	2,4	0,8	0,4	0,2
Polynitroverbindungen	Teile	17,3	14,2	12,5	10,2
total	Teile	154	145	146	138
Prozentuale Zusammensetzung der Reaktionsprodukte					
Nitrocyclohexan	%	58,3	55,6	54,0	56,0
Dicarbonsäuren	%	28,9	41,0	37,2	36,6
niedrigsiedende Produkte	%	1,6	0,6	0,3	0,1
Polynitroverbindungen	%	11,2	9,8	8,5	7,4

Tabelle 7 Nitrierung von Cyclohexan bei verschiedener Reaktionsdauer

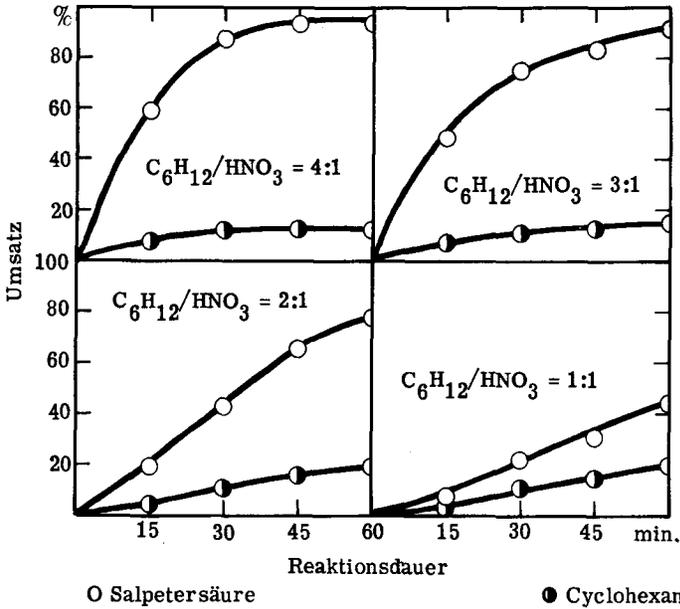
Salpetersäure : 713 g, 594 cm³, 33%-ig (3,735 Mole)
 Cyclohexan : 628 g, 806 cm³, (7,42 Mole)
 Molverhältnis : Cyclohexan/Salpetersäure = 2 : 1
 Temperatur : 120°C
 Druck : 15 atü

Versuch	No.	1	2	3	4
Reaktionsdauer	Minuten	15	30	45	60
Umsatz an Cyclohexan	%	4,6	10,6	15,8	18,6
Umsatz an Salpetersäure	%	19,3	42,9	64,6	76,9
Ausbeute bezogen auf um- gesetztes Cyclohexan					
Nitrocyclohexan	%	53,8	52,1	49,7	49,6
Dicarbonsäuren	%	37,4	25,7	28,9	30,4
Ausbeute bezogen auf um- gesetzte Salpetersäure					
Nitrocyclohexan	%	25,6	25,8	24,3	24,0
Dicarbonsäuren	%	17,8	12,7	14,1	14,7
Gasmenge	lt	3,1	13,7	28,3	37,2
Reaktionsprodukte bezogen auf 100 Teile umgesetztes Cyclohexan					
Nitrocyclohexan	Teile	82,6	80,0	76,3	76,1
Dicarbonsäuren	Teile	64,9	44,7	50,2	52,7
niedrigsiedende Produkte	Teile	3,1	5,1	4,8	0,9
Polynitroverbindungen	Teile	18,4	15,1	13,9	11,1
total	Teile	169	145	145	141
Prozentuale Zusammensetzung der Reaktionsprodukte					
Nitrocyclohexan	%	48,9	55,2	52,6	54,1
Dicarbonsäuren	%	38,4	30,9	34,5	37,4
niedrigsiedende Produkte	%	1,8	3,5	3,3	0,6
Polynitroverbindungen	%	10,9	10,4	9,6	7,9

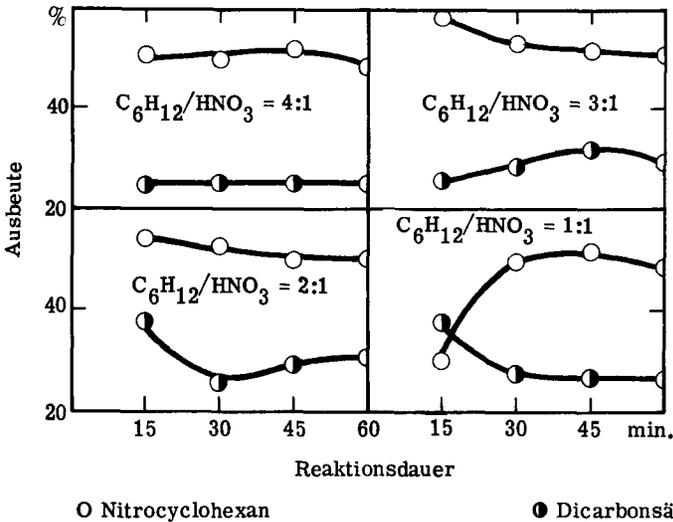
Tabelle 8 Nitrierung von Cyclohexan bei verschiedener Reaktionsdauer

Salpetersäure: 1000 g, 834 cm³, 33%-ig (5,24 Mole)
 Cyclohexan : 441 g, 566 cm³, (5,24 Mole)
 Molverhältnis: Cyclohexan/Salpetersäure = 1 : 1
 Temperatur : 120°C
 Druck : 15 atü

Versuch	No.	1	2	3	4
Reaktionsdauer	Minuten	15	30	45	60
Umsatz an Cyclohexan	%	4,0	10,3	14,3	21,6
Umsatz an Salpetersäure	%	7,4	20,7	30,0	43,9
Ausbeute bezogen auf umgesetztes Cyclohexan					
Nitrocyclohexan	%	30,1	49,6	51,0	48,3
Dicarbonsäuren	%	37,2	27,4	26,5	26,7
Ausbeute bezogen auf umgesetzte Salpetersäure					
Nitrocyclohexan	%	16,8	24,7	24,3	23,8
Dicarbonsäuren	%	20,1	13,6	12,6	13,1
Gasmenge	lt	0,5	7,7	13,7	24,3
Reaktionsprodukte bezogen auf 100 Teile umgesetztes Cyclohexan					
Nitrocyclohexan	Teile	46,2	76,2	78,4	74,2
Dicarbonsäuren	Teile	64,7	47,6	46,1	46,3
niedrigsiedende Produkte	Teile	1,1	6,1	8,7	8,2
Polynitroverbindungen	Teile	14,1	10,8	12,1	11,6
total	Teile	126	140	145	140
Prozentuale Zusammensetzung der Reaktionsprodukte					
Nitrocyclohexan	%	36,6	54,2	53,9	52,9
Dicarbonsäuren	%	51,3	33,8	31,7	33,0
niedrigsiedende Produkte	%	0,9	4,3	6,0	5,8
Polynitroverbindungen	%	11,2	7,7	8,4	8,3



Figur 14 Umsatz an Cyclohexan und Salpetersäure in Abhängigkeit der Reaktionsdauer bei verschiedenen Molverhältnissen



Figur 15 Ausbeute an Nitrocyclohexan und an Dicarbonsäuren bezogen auf umgesetztes Cyclohexan in Abhängigkeit der Reaktionsdauer bei verschiedenen Molverhältnissen

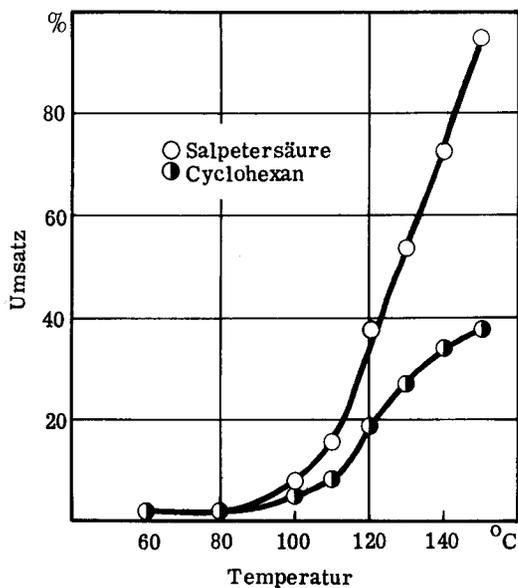
9. Temperaturabhängigkeit

Zur Abklärung des Temperatureinflusses wurde eine Versuchsreihe mit steigender Temperatur von 60 bis 150°C durchgeführt. Man arbeitete mit äquimolaren Mengen der Edukte, und dementsprechend wurde die Reaktionsdauer auf 60 Minuten festgelegt.

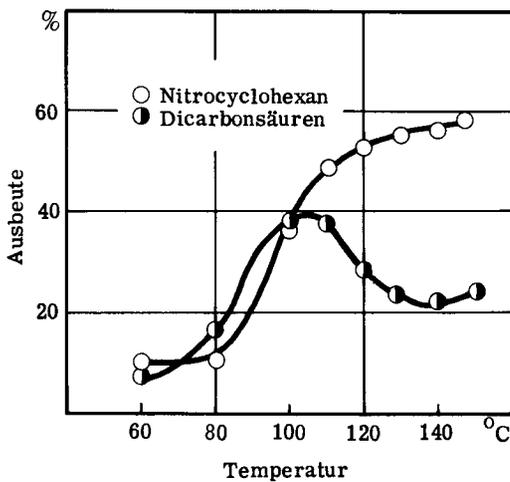
Tabelle 9 Nitrierung von Cyclohexan bei verschiedenen Temperaturen

Salpetersäure : 1000 g, 834 cm³, 33%-ig (5,24 Mole)
 Cyclohexan : 441 g, 566 cm³, (5,24 Mole)
 Versuchsdauer : 60 Minuten
 Druck : 15 atü
 Molverhältnis : Cyclohexan/Salpetersäure = 1 : 1

Versuch	No.	1	2	3	4	5	6	7	8
Temperatur	°C	60	80	100	110	120	130	140	150
Umsatz an Cyclohexan	%	1,9	1,9	5,0	7,8	18,3	26,7	33,6	37,4
Umsatz an Salpetersäure	%	1,5	1,9	7,6	15,2	37,5	53,3	72,2	94,5
Ausbeute bezogen auf umgesetztes Cyclohexan									
Nitrocyclohexan	%	10,1	10,6	38,0	48,6	52,3	54,8	55,4	57,7
Dicarbonsäuren	%	7,2	16,5	37,5	37,7	28,2	23,7	22,0	23,8
Ausbeute bezogen auf umgesetzte Salpetersäure									
Nitrocyclohexan	%	12,8	10,6	25,0	24,9	25,5	27,5	25,8	22,8
Dicarbonsäuren	%	9,1	16,5	24,7	19,3	13,8	11,9	10,2	9,4
Gasmenge	lt	-	-	2,2	5,4	22,2	41,5	62,8	81,3
Reaktionsprodukte bezogen auf 100 Teile umgesetztes Cyclohexan									
Nitrocyclohexan	Teile	15,5	16,3	58,4	74,7	80,4	84,1	85,1	88,6
Dicarbonsäuren	Teile	12,5	28,8	65,2	65,5	48,9	41,2	38,3	41,3
niedrigsiedende Produkte	Teile	-	-	4,1	1,5	3,0	6,5	4,2	1,0
Polynitroverbindungen	Teile	-	-	10,9	13,0	18,0	11,7	10,3	6,9
total	Teile	28,0	45,1	139	155	150	144	138	138
Prozentuale Zusammensetzung der Reaktionsprodukte									
Nitrocyclohexan	%	55,4	36,2	42,2	48,3	53,4	58,6	61,8	64,3
Dicarbonsäuren	%	44,6	63,8	47,1	42,4	32,5	28,7	27,8	30,0
niedrigsiedende Produkte	%	-	-	2,9	1,0	2,0	4,5	3,0	0,7
Polynitroverbindungen	%	-	-	7,8	8,3	12,1	8,2	7,4	5,0

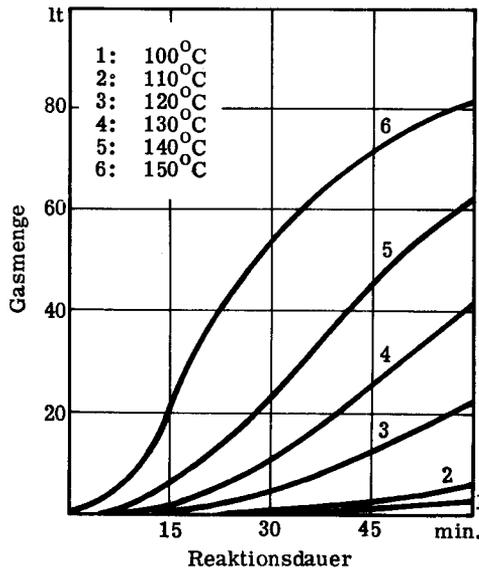


Figur 16 Umsatz an Cyclohexan und Salpetersäure in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur



Figur 17 Ausbeute an Nitrocyclohexan und an Dicarbonsäuren bezogen auf umgesetztes Cyclohexan in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur

Unterhalb 100°C findet praktisch keine Umsetzung statt. (Figur 16). Der Umsatz an Salpetersäure steigt dann oberhalb 100°C linear an und erreicht bei 150°C 95%. Demgegenüber wird, wie schon bei den Untersuchungen über die Reaktionsdauer erwähnt, immer ungefähr doppelt soviel Salpetersäure wie Cyclohexan verbraucht. Dabei wird das Verhältnis der umgesetzten Salpetersäure zum Cyclohexan mit steigender Temperatur etwas grösser, was darauf hindeutet, dass in diesem Moment die Salpetersäure vermehrt durch Nebenreaktionen umgesetzt wird. Die Ausbeute an Nitrocyclohexan, bezogen auf das umgesetzte Cyclohexan, nimmt zwischen 80 und 120° stark zu und steigt dann etwas flacher bis auf 58% bei 150°C an. (Figur 17). Die entsprechende Kurve für die Dicarbonsäuren weist bei 110°C ein Maximum auf. Da diese Werte auf Grund des Molekulargewichtes von Adipinsäure berechnet wurden, ist jedoch zu vermuten, dass das erhaltene Maximum nur scheinbar ist, da bei erhöhter Temperatur die Dicarbonsäuren weiter abgebaut wurden. Diese Annahme wird dadurch erhärtet, dass sich bei Reaktionstemperaturen über 130°C beim Abkühlen der wässrigen Phase keine Adipinsäure mehr ausschied. Der Reaktionsverlauf lässt sich wiederum anhand der pro Zeiteinheit entwickelten Gasmenge verfolgen. (Figur 18). Während bei 60 und 80°C überhaupt kein Gas entstand, setzte die Gasentwicklung anschliessend mit steigender



Figur 18 Zeitlicher Verlauf der Gasentwicklung in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur

Temperatur immer früher und heftiger ein und erreichte höhere Endwerte.

Die Erhöhung der Temperatur bringt somit primär eine Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit mit sich. Andererseits wird jedoch auch die Reaktionsrichtung beeinflusst, indem auch bei praktisch vollständigem Umsatz der Salpetersäure gute Resultate bezüglich der Ausbeute an Nitrocyclohexan erhalten werden. Trachtet man darnach, neben dem Nitrocyclohexan eine möglichst hohe Ausbeute an Adipinsäure zu erreichen, so sollte die Reaktionstemperatur 120 - 130°C nicht übersteigen.

10. Einfluss der Salpetersäurekonzentration

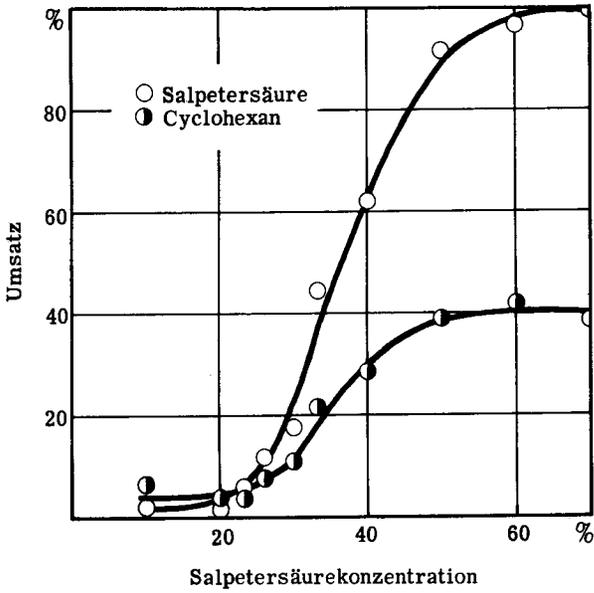
Neben der Versuchsdauer und der Temperatur dürfte auch die Salpetersäurekonzentration die Reaktion massgeblich beeinflussen. Es wurde daher eine Versuchsserie mit steigender Konzentration der Salpetersäure durchgeführt. Die Menge der Edukte wurde so gewählt, dass ein molares Verhältnis von 1 : 1 resultierte, und gleichzeitig der Füllungsgrad des Autoklaven konstant blieb. Die Reaktionsdauer betrug für alle Versuche 60 Minuten, die Temperatur 120°C.

Bei Konzentrationen der Ausgangssäure unterhalb 30% erfolgt praktisch keine Umsetzung. (Figur 19). Mit Salpetersäure höherer Konzentration als 30% steigt sowohl der Umsatz an Salpetersäure wie auch an Cyclohexan mit zunehmender Salpetersäurekonzentration stark an. Der maximale Umsatz an Cyclohexan beträgt ca. 40% und wird bereits mit 50%-iger Salpetersäure erreicht. Der Verbrauch an Salpetersäure nimmt dagegen noch mehr zu, und beim Arbeiten mit 70%-iger Säure werden 99% umgesetzt. Die Ausbeute an Nitrocyclohexan weist bei den Versuchen mit 30 - 40%-iger Salpetersäure ein Maximum auf und verringert sich mit höherkonzentrierter Salpetersäure wieder ein wenig. (Figur 20). Demgegenüber bleibt die Ausbeute an Dicarbonsäuren ab einer Salpetersäurekonzentration von 33% praktisch konstant. Untersucht man den Reaktionsverlauf anhand der Gasentwicklung, (Figur 21), so ergibt sich ein ähnliches Bild wie bei den Versuchen über den Temperatureinfluss. Mit Salpetersäure geringerer Konzentration als 30% entsteht überhaupt kein Gas. Mit steigender Säurekonzentration setzt alsdann die Gasentwicklung immer früher und heftiger ein und erreicht auch höhere Endwerte.

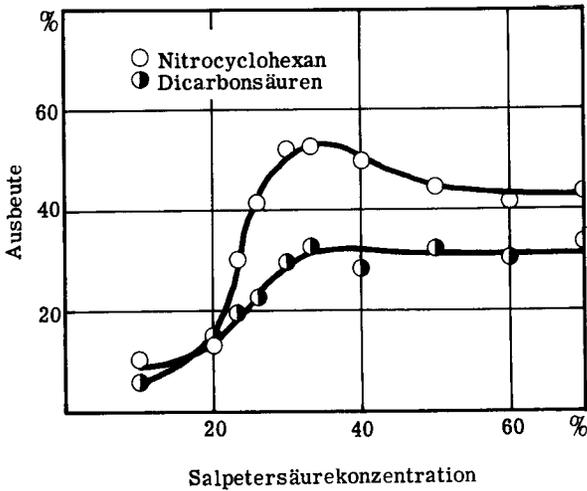
Tabelle 10 Nitrierung von Cyclohexan mit Salpetersäure verschiedener Konzentration

Versuchsdauer : 60 Minuten
 Temperatur : 120°C
 Druck : 15 atü
 Molverhältnis : Cyclohexan/Salpetersäure = 1 : 1

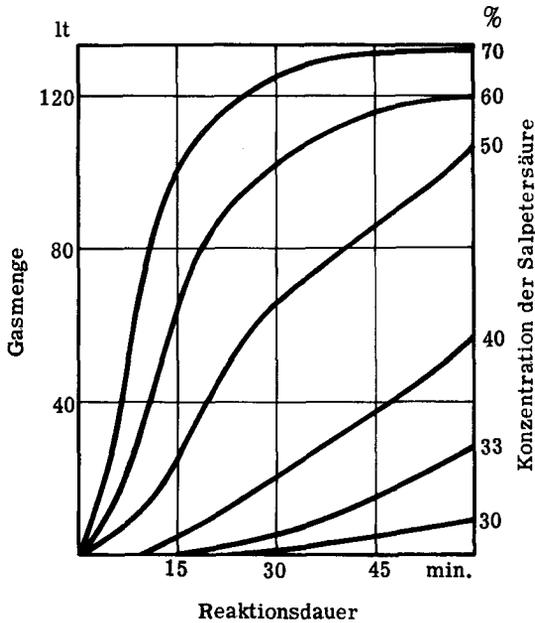
Versuch	No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Salpetersäurekonzentration	%	10	20	23	26	30	33	40	50	60	70
Menge Cyclohexan	ml	215	386	442	476	529	566	646	742	818	882
	g	167	302	344	371	412	441	503	577	638	686
Menge Salpetersäure	ml	1185	1014	958	924	871	834	754	658	528	518
	g	1250	1130	1095	1070	1028	1000	939	863	795	732
Umsatz an Cyclohexan	%	6,5	3,6	3,5	7,3	10,6	21,0	28,3	38,4	41,2	38,2
Umsatz an Salpetersäure	%	2,0	1,7	5,9	11,7	17,6	44,1	61,4	91,2	96,1	99,4
Ausbeute bezogen auf umgesetztes Cyclohexan											
Nitrocyclohexan	%	10,9	13,1	30,1	41,3	52,0	52,4	49,6	44,8	41,9	43,6
Dicarbonsäuren	%	6,3	14,2	19,6	22,4	29,7	32,2	28,3	32,0	30,6	33,8
Ausbeute bezogen auf umgesetzte Salpetersäure											
Nitrocyclohexan	%	35,4	27,8	17,8	25,3	31,4	24,9	22,9	18,9	18,0	16,7
Dicarbonsäuren	%	20,5	30,1	11,6	14,0	17,9	15,3	13,0	13,5	13,2	13,0
Gasmenge	lt	-	-	-	1,9	9,1	28,9	56,8	107	120	131
Reaktionsprodukte bezogen auf 100 Teile umgesetztes Cyclohexan											
Nitrocyclohexan	Teile	16,8	20,2	46,2	63,4	79,8	80,4	76,2	68,8	64,4	66,9
Dicarbonsäuren	Teile	11,0	24,7	34,1	38,9	51,6	56,0	49,1	55,6	53,2	58,8
niedrigsiedende Produkte	Teile	-	-	3,1	1,5	4,3	4,7	8,2	1,7	1,0	1,3
Polynitroverbindungen	Teile	-	-	11,7	5,2	9,6	13,8	13,4	14,0	14,7	8,1
total	Teile	27,8	44,9	95,1	109	145	155	147	140	133	135
Prozentuale Zusammensetzung der Reaktionsprodukte											
Nitrocyclohexan	%	60,5	45,0	48,6	58,2	54,9	51,9	51,9	49,1	48,3	49,5
Dicarbonsäuren	%	39,5	55,0	35,9	35,7	35,5	36,2	33,4	39,7	39,9	43,5
niedrigsiedende Produkte	%	-	-	3,3	1,4	3,0	3,0	5,6	1,2	0,8	1,0
Polynitroverbindungen	%	-	-	12,2	4,7	6,6	8,9	9,1	10,0	11,0	6,0



Figur 19 Umsatz an Cyclohexan und Salpetersäure in Abhängigkeit der Salpetersäurekonzentration



Figur 20 Ausbeute an Nitrocyclohexan und an Dicarbonsäuren bezogen auf umgesetzttes Cyclohexan in Abhängigkeit der Salpetersäurekonzentration



Figur 21 Zeitlicher Verlauf der Gasentwicklung in Abhängigkeit der Salpetersäurekonzentration

Die Erhöhung der Salpetersäurekonzentration wirkt somit im Sinne einer Reaktionsbeschleunigung. Werden optimale Resultate in Bezug auf die Ausbeute an Nitrocyclohexan verlangt, so muss mit 30 - 35%-iger Salpetersäure gearbeitet werden. Mit Salpetersäure höherer Konzentration sinkt die Ausbeute wieder ab, da offenbar Oxydationsvorgänge in den Vordergrund treten. Beim diskontinuierlichen Arbeiten ist jedoch unter Umständen trotz der etwas geringeren Ausbeute die Verwendung von 60 - 70%-iger Salpetersäure vorteilhafter, da in diesem Fall die Absolutmenge des gebildeten Nitrocyclohexans pro Volumeneinheit des Reaktors 2,5 mal grösser ist.

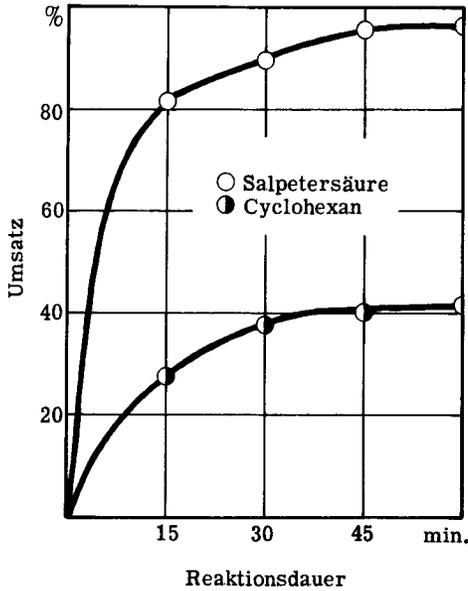
Es stellt sich nun, wie bei den Versuchen über den Einfluss des Molverhältnisses, die Frage, ob bei Verwendung konzentrierterer Salpetersäure bei kürzerer Reaktionsdauer höhere Ausbeuten an Nitrocyclohexan erhalten werden. Der Versuch mit 60%-iger Salpetersäure wurde deshalb bei steigender Reaktionsdauer durchgeführt. (Tabelle 11). Der Umsatz an Salpetersäure betrug bereits nach 15 Minuten über 80%. (Figur 22). Bei längerer Reaktionsdauer stieg er nur noch wenig an und erreichte nach 60 Minuten einen Endwert von 96%. Auch der Verlauf der Umsatzkurve des Cyclohexans zeigt, dass die Reaktion nach 30 Minuten fast zum Stillstand

kommt. Dies ergibt sich übrigens auch aus der Menge der freigesetzten Gase, deren Hauptteil in den ersten 30 Minuten entstand. Die Ausbeute an Nitrocyclohexan nimmt mit verlängerter Reaktionsdauer leicht ab, während diejenige an Dicarbonsäuren konstant bleibt. (Figur 23). Offensichtlich wird ein Teil des Nitrocyclohexans durch die Salpetersäure zerstört. Die Durchführung der Reaktion mit konzentrierterer Salpetersäure gestattet es also, mit kürzeren Reaktionszeiten auszukommen, wobei etwas höhere Ausbeuten erhalten werden. Der stürmische Verlauf der Umsetzung lässt den Schluss zu, dass die Reaktionszeit noch erheblich herabgesetzt werden könnte, was jedoch eine kontinuierlich betriebene Apparatur bedingen würde.

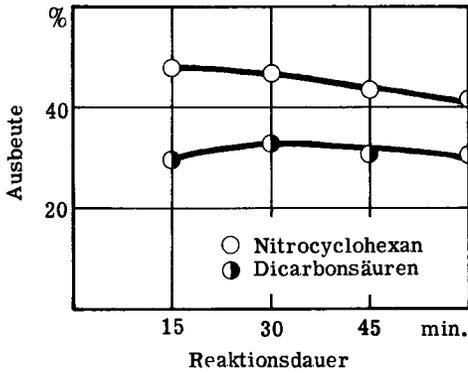
Tabelle 11 Nitrierung von Cyclohexan bei verschiedener Reaktionsdauer mit 60%-iger Salpetersäure

Salpetersäure : 795 g, 582 cm³, 60%-ig (7,57 Mole)
 Cyclohexan : 638 g, 818 cm³, (7,57 Mole)
 Temperatur : 120°C
 Druck : 15 atü
 Molverhältnis : Cyclohexan/Salpetersäure = 1 : 1

Versuch	No.	1	2	3	4
Reaktionsdauer	Minuten	15	30	45	60
Umsatz an Cyclohexan	%	27,2	37,2	39,8	41,2
Umsatz an Salpetersäure	%	81,6	89,1	95,2	96,1
Ausbeute bezogen auf umgesetztes Cyclohexan					
Nitrocyclohexan	%	47,5	46,5	43,1	41,9
Dicarbonsäuren	%	29,1	32,4	30,4	30,6
Ausbeute bezogen auf umgesetzte Salpetersäure					
Nitrocyclohexan	%	15,8	19,4	18,0	18,0
Dicarbonsäuren	%	9,7	13,5	12,7	13,2
Gasmenge	lt	58	105	111	120
Reaktionsprodukte bezogen auf 100 Teile umgesetztes Cyclohexan					
Nitrocyclohexan	Teile	72,9	71,1	66,2	64,4
Dicarbonsäuren	Teile	50,6	56,2	52,9	53,2
niedrigsiedende Produkte	Teile	10,2	4,9	0,6	1,0
Polynitroverbindungen	Teile	21,1	17,1	14,4	14,7
total	Teile	155	149	134	133
Prozentuale Zusammensetzung der Reaktionsprodukte					
Nitrocyclohexan	%	47,1	47,6	49,3	48,3
Dicarbonsäuren	%	32,7	37,6	39,5	39,9
niedrigsiedende Produkte	%	6,6	3,3	0,4	0,8
Polynitroverbindungen	%	13,6	11,5	10,8	11,0



Figur 22 Umsatz an Cyclohexan und Salpetersäure in Abhängigkeit der Versuchsdauer beim Nitrieren mit 60%-iger Salpetersäure



Figur 23 Ausbeute an Nitrocyclohexan und an Dicarbonsäuren bezogen auf umgesetztes Cyclohexan in Abhängigkeit der Versuchsdauer beim Nitrieren mit 60%-iger Salpetersäure

11. Einfluss von Zusätzen zum Reaktionsgemisch

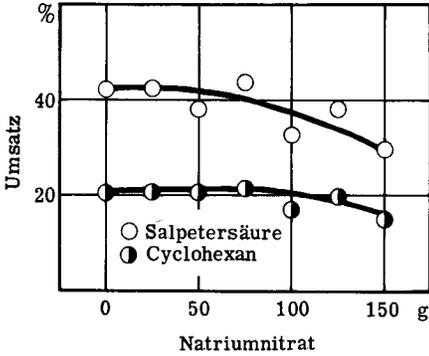
Nach Grundmann (11) soll ein Zusatz von 5 - 10% Natriumnitrat zum Reaktionsgemisch den Umsatz an Cyclohexan annähernd verdoppeln, währenddem geringe Mengen von Natriumsulfat eine starke Verringerung des Umsatzes bedingen sollen. Gegenteiliger Meinung ist Welz (8), der die Verwendung dieser Salze zur Herabsetzung des Anteils der Nebenprodukte bei gleichbleibender Ausbeute an Nitroverbindungen empfiehlt. Es schien daher interessant, den Einfluss des Zusatzes von Natriumnitrat und Natriumsulfat kurz abzuklären. Zu diesem Zweck wurden zwei Versuchsserien mit steigendem Salzzusatz von 25 - 150 g angestellt. Zu Beginn und am Ende jeder Untersuchungsreihe wurden jeweiligen Vergleichsversuche ohne Salzzusatz durchgeführt.

Tabelle 12 Nitrierung von Cyclohexan mit Salpetersäure unter Zusatz von Natriumnitrat

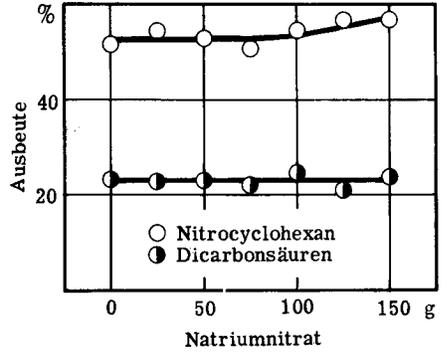
Salpetersäure : 1000 g, 834 cm³, 33%-ig (5, 24 Mole)
 Cyclohexan : 441 g, 566 cm³, (5, 24 Mole)
 Versuchsdauer: 60 Minuten
 Temperatur : 120°C
 Druck : 15 atü
 Molverhältnis : Cyclohexan/Salpetersäure = 1 : 1

Versuch	No.	1	2	3	4	5	6	7	8
Natriumnitrat, NaNO ₃	g	-	25	50	75	100	125	150	-
Umsatz an Cyclohexan	%	20,4	20,7	20,2	21,0	16,3	19,2	14,6	14,8
Umsatz an Salpetersäure	%	42,0	42,0	37,8	43,6	32,4	37,8	29,4	30,0
Ausbeute bezogen auf umgesetztes Cyclohexan									
Nitrocyclohexan	%	51,8	54,0	52,5	50,4	54,4	56,2	56,4	55,0
Dicarbonsäuren	%	23,3	22,8	23,0	21,9	24,5	20,9	23,5	26,0
Gasmenge	lt	24,3	23,9	20,9	23,5	14,2	17,4	10,8	13,7

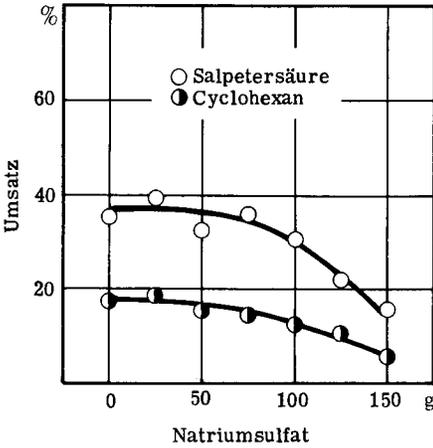
Die Zugabe von Natriumnitrat ergibt nur eine geringe Veränderung des Reaktionsverlaufes. (Tabelle 12). Der Umsatz an Cyclohexan und Salpetersäure nimmt mit steigender Menge des zugesetzten Natriumnitrates ein wenig ab. (Figur 24). Dagegen wird bei maximalem Salzzusatz eine um ca. 5% höhere Ausbeute an Nitrocyclohexan erhalten, während der Anteil der Dicarbonsäuren gleich bleibt. Interessant ist, dass der am Ende durchgeführte Vergleichsversuch dieselben Resultate ergibt, wie beim Arbeiten mit der grössten Menge Natriumnitrat.



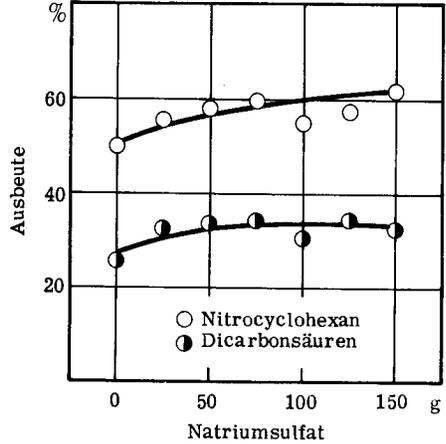
Figur 24 Umsatz an Cyclohexan und Salpetersäure in Abhängigkeit des Zusatzes von Natriumnitrat



Figur 25 Ausbeute an Nitrocyclohexan und an Dicarbonsäuren bezogen auf umgesetztes Cyclohexan in Abhängigkeit des Zusatzes von Natriumnitrat



Figur 26 Umsatz an Cyclohexan und Salpetersäure in Abhängigkeit des Zusatzes von Natriumsulfat



Figur 27 Ausbeute an Nitrocyclohexan und an Dicarbonsäuren bezogen auf umgesetztes Cyclohexan in Abhängigkeit des Zusatzes von Natriumsulfat

Tabelle 13 Nitrierung von Cyclohexan mit Salpetersäure unter Zusatz von Natriumsulfat

Salpetersäure : 1000 g, 834 cm³, 33%-ig (5,24 Mole)
 Cyclohexan : 441 g, 566 cm³, (5,24 Mole)
 Versuchsdauer : 60 Minuten
 Temperatur : 120°C
 Druck : 15 atü
 Molverhältnis : Cyclohexan /Salpetersäure = 1 : 1

Versuch	No.	1	2	3	4	5	6	7	8
Natriumsulfat, NaSO ₄ ·10H ₂ O	g	-	25	50	75	100	125	150	-
Umsatz an Cyclohexan	%	17,4	18,3	15,1	14,6	12,7	10,2	5,7	17,7
Umsatz an Salpetersäure	%	36,3	39,5	32,6	35,7	30,6	21,6	15,6	40,6
Ausbeute bezogen auf umgesetztes Cyclohexan									
Nitrocyclohexan	%	50,0	55,6	57,9	59,6	54,4	57,1	61,4	52,1
Dicarbonsäuren	%	25,5	32,5	33,4	33,8	30,2	34,0	32,1	26,3
Gasmenge	lt	17,9	18,8	14,7	12,7	7,9	5,0	2,3	19,8

Eine analoge Wirkung, wenn auch bedeutend ausgeprägter, hat die Zugabe von Natriumsulfat. (Tabelle 13). Der Umsatz an Cyclohexan und Salpetersäure fällt mit zunehmender Salzmenge ab und beträgt bei einem Zusatz von 150 g noch ein Drittel des ursprünglichen Wertes. (Figur 26). Andererseits wird die Ausbeute an Nitrocyclohexan in diesem Fall um 10% gesteigert, und auch diejenige der Dicarbonsäuren nimmt etwas zu. Die Vergleichsversuche am Anfang und am Ende ohne Natriumsulfat stimmen gut überein.

Der Zusatz von Natriumsulfat oder -nitrat bewirkt somit eine Reaktionsverzögerung, wobei jedoch gleichzeitig die Ausbeuten an Nitrocyclohexan etwas ansteigen. Besonders deutlich ist dies bei den Versuchen mit Natriumsulfat. Diese Erniedrigung der Umsetzungsgeschwindigkeit könnte dadurch bedingt sein, dass die gelösten Salze die Stickstoffdioxidbildung verlangsamen. Ob dies, wie Grundmann (11) vermutete, auf einer Desaktivierung des Reaktormaterials beruht, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden. Auf jeden Fall war der Salzeffekt, entgegen den Angaben von Grundmann nicht von bleibender Natur.

12. Reproduzierbarkeit der Versuche

In der Literatur wird angegeben (11), dass die Verwendung von V2A-Stahl als Reaktormaterial ungünstig sei, indem sich bei längerer Benutzung Metalloxyde bildeten, und dadurch der Umsatz mit der Zeit auf ca. 10% des ursprünglichen Wertes absinke. Da auch die vorliegenden Untersuchungen in einem Autoklaven aus V2A-Stahl durchgeführt wurden, schien es angezeigt, dieses Problem besonders zu beachten. Es wurden zu diesem Zwecke, verteilt über einen Zeitraum von 18 Monaten, Testversuche angestellt. Die entsprechenden Resultate sind in Tabelle 14 zusammengefasst. Sie geben zugleich auch Aufschluss über die Reproduzierbarkeit der Nitrierungsversuche.

Tabelle 14 Reproduzierbarkeit der Nitrierungsversuche

Salpetersäure : 1000 g, 834 cm³, 33%-ig (5,24 Mole)
 Cyclohexan : 441 g, 566 cm³, (5,24 Mole)
 Versuchsdauer : 60 Minuten
 Druck : 15 atü
 Temperatur : 120°C
 Molverhältnis : Cyclohexan/Salpetersäure = 1 · 1

Versuch	No.	1	2	3	4	5	6	7	8
Umsatz an Cyclohexan	%	20,0	19,1	18,9	18,3	21,0	20,4	17,7	20,3
Umsatz an Salpetersäure	%	43,1	34,7	38,3	37,5	44,1	42,0	40,6	38,0
Ausbeute bezogen auf umgesetztes Cyclohexan									
Nitrocyclohexan	%	50,1	49,0	52,2	52,3	52,4	52,4	53,1	51,7
Dicarbonsäuren	%	27,9	26,6	25,9	28,2	32,2	25,4	29,5	28,0
Ausbeute bezogen auf umgesetzte Salpetersäure									
Nitrocyclohexan	%	23,2	26,9	25,8	25,5	24,9	25,5	23,2	27,6
Dicarbonsäuren	%	12,9	14,6	12,8	13,8	15,3	12,4	12,9	14,9
Gasmenge	lt	22,4	21,7	21,3	22,2	28,9	24,3	19,8	23,9
Reaktionsprodukte bezogen auf 100 Teile umgesetztes Cyclohexan									
Nitrocyclohexan	Teile	76,9	75,1	80,2	80,4	80,4	80,4	81,5	79,4
Dicarbonsäuren	Teile	48,5	46,2	45,1	48,9	56,0	44,2	51,3	48,6
niedrigsiedende Produkte	Teile	4,3	7,5	10,8	3,0	4,7	10,2	6,6	7,9
Polynitroverbindungen	Teile	14,8	14,1	12,9	18,0	13,8	12,0	12,9	14,2
total	Teile	145	143	149	150	155	147	152	150
Prozentuale Zusammensetzung der Reaktionsprodukte									
Nitrocyclohexan	%	53,2	52,6	53,8	53,4	51,9	54,8	53,5	52,9
Dicarbonsäuren	%	33,5	32,4	30,2	32,5	36,2	30,1	33,7	32,4
niedrigsiedende Produkte	%	3,0	5,2	7,3	2,0	3,0	6,9	4,3	5,3
Polynitroverbindungen	%	10,3	9,8	8,7	12,1	8,9	8,2	8,5	9,4

Eine Beeinflussung von Umsatz oder Ausbeute durch die verlängerte Benutzungsdauer liegt nicht vor. Der Umsatz an Cyclohexan beträgt im Durchschnitt 19 - 20%, derjenige an Salpetersäure 38 - 40%. Auch die Ausbeuten an Nitrocyclohexan und Dicarbonsäuren weisen nur kleine Abweichungen von den Durchschnittswerten auf. Etwas mehr streuen bei der prozentualen Zusammensetzung des Reaktionsgemisches die Anteile der niedrigsiedenden Produkte und der Polynitroverbindungen. Die Reproduzierbarkeit der Versuche kann aber als sichergestellt betrachtet werden.

13. Analytische Untersuchungen der Reaktionsprodukte

Bei der Auswertung der Versuche über die Nitrierung von Cyclohexan wurde das Reaktionsgemisch jeweils in fünf Hauptkomponenten aufgeteilt:

Reaktionsgase
Nitrocyclohexan
niedrigsiedende Produkte
Polynitroverbindungen
Dicarbonsäuren

Es wurde jedoch bewusst nicht darauf eingetreten, ob es sich dabei um reine Substanzen oder um Gemische verschiedener Verbindungen handle. Im folgenden wurden nun diese fünf Reaktionskomponenten näher untersucht, wobei eine möglichst genaue Erfassung sämtlicher auftretenden Reaktionsprodukte angestrebt wurde.

a) Untersuchung der Reaktionsgase

Es war zu erwarten, dass die Reaktionsgase Stickstoffmonoxyd, Stickstoffdioxyd, Stickoxydul, Stickstoff und Kohlendioxyd enthalten. Die Schwierigkeit bei der Analyse eines solchen Gasgemisches liegt vor allem darin, dass Stickoxydul in den für die klassische Gasanalyse zur Anwendung kommenden Absorptionsmitteln teilweise beträchtlich löslich ist. Andererseits ist bis heute keine Methode gefunden worden, welche die gaschromatographische Erfassung der fünf Gase nebeneinander gestatten würde, da Stickstoffdioxyd und Stickstoffmonoxyd bei Anwesenheit kleinster Mengen von Sauerstoff und Wasser in den Absorbentien Salpetersäure bilden. In Anlehnung an die von Johnson (59) beschriebene Methode wurden daher Stickstoffmonoxyd und Stickstoffdioxyd auf chemischem Wege bestimmt, während die Zusammensetzung des Restgases gaschromatographisch ermittelt wurde.

aa) Analysenmethode

In einer ersten Gasprobe werden Stickstoffdioxyd und Stickstoffmonoxyd mit 10%-igem Wasserstoffperoxyd zu Salpetersäure oxydiert, und deren Gehalt mit 1 n Natronlauge titriert. Es muss dabei darauf geachtet werden, dass das Gas genügend lange mit dem Oxydationsmittel in Kontakt bleibt, da sonst Fehlmessungen infolge ungenügender Oxydation erfolgen können. Aus einer zweiten Probe werden die beiden Gase in einer mit Natriumsulfat gesättigten Mischung von Schwefel- und Salpetersäure absorbiert und mit Kaliumpermanganat titriert. Aus den beiden Titrationen können die Gehalte an Stickstoffdioxyd und Stickstoffmonoxyd nach folgendem Schema berechnet werden:

$$X = \text{mMol NO}$$

$$Y = \text{mMol NO}_2$$

$$A = \text{ml NaOH 1 n zur Titration des H}_2\text{O}_2$$

$$B = \text{ml KMnO}_4 \text{ 1 n zur Titration der Mischsäure}$$

somit wird:

$$X + Y = A$$

$$3X + Y = B$$

und daraus folgt:

$$X = \frac{1}{2}(B - A)$$

$$Y = A - \frac{1}{2}(B - A)$$

Die Genauigkeit dieser Titrationen wurde abgeschätzt, indem in einem Gasgemisch, welches kein Stickstoffdioxyd enthielt, das Stickstoffmonoxyd sowohl mit Wasserstoffperoxyd, wie auch mit Kaliumpermanganat bestimmt wurde. Man erhielt die folgenden Ergebnisse:

Wasserstoffperoxyd-Titration	7,21 mMol Stickstoffmonoxyd
Kaliumpermanganat-Titration	7,16 mMol Stickstoffmonoxyd

Die Gasgemische, aus denen mit Mischsäure das Stickstoffmonoxyd und das Stick-

stoffdioxyd absorbiert worden waren, wurden nun gaschromatographisch untersucht. Die Arbeitsbedingungen des Gaschromatographen waren die folgenden:

Säulendimensionen:	Länge 4 m; Durchmesser 6 mm
Säulenfüllung:	Ziegelsteingriess, 0,2 - 0,5 mm Siebung getränkt mit 3-Di-n-butyl- amino-propyl-alkohol, 30 g/100 g Trägermaterial
Temperatur:	40°C
Trägergas:	Helium; 2,4 lt/Stunde
Probenmenge:	0,2 cm ³

Bei der Auswertung der Chromatogramme ist zu berücksichtigen, dass sowohl Stickoxydul wie auch Kohlendioxyd in der Mischsäure löslich sind. Nach Johnson (59) betragen diese Löslichkeiten 0,51 cm³ Stickoxydul und 0,99 cm³ Kohlendioxyd pro cm³ Mischsäure. Die aus den Chromatogrammen gefundenen Werte müssen somit entsprechend korrigiert werden.

bb) Resultate

Die Gaszusammensetzungen wurden einerseits bei Versuchen mit 33%-iger Salpetersäure, andererseits bei solchen mit 50%-iger Säure bestimmt.

Tabelle 15 Zusammensetzung der Gase aus der Nitrierung mit 33%-iger Salpetersäure

Reaktionszeit :	60 Minuten
Temperatur :	120°C
Druck :	15 atü
Molverhältnis :	Cyclohexan/Salpetersäure = 1 : 1
totale Gasmenge :	22 - 24 lt

Versuch	No.	1	2	3	4
Stickstoffdioxyd	%	3,5	2,2	2,1	-
Stickstoffmonoxyd	%	12,5	12,9	13,3	17,1
Stickoxydul	%	16,7	17,3	18,5	15,4
Stickstoff	%	30,8	35,8	29,0	27,9
Kohlendioxyd	%	36,5	31,8	37,1	39,6

Tabelle 16 Zusammensetzung der Gase aus der Nitrierung mit 50%-iger Salpetersäure

Reaktionszeit : 60 Minuten
 Temperatur : 120°C
 Druck : 15 atü
 Molverhältnis : Cyclohexan/Salpetersäure = 1 : 1
 totale Gasmenge : 60 - 65 lt

Versuch	No.	1	2
Stickstoffdioxid	%	4,2	5,1
Stickstoffmonoxyd	%	21,6	23,6
Stickoxydul	%	13,5	11,6
Stickstoff	%	28,5	27,7
Kohlendioxyd	%	32,2	32,0

Wie erwähnt sind in der Literatur praktisch keine Vergleichsresultate zu finden. Grundmann (11) gibt bei seinen Versuchen zur Nitrierung von Cyclohexan in der flüssigen Phase an, dass sich die Reaktionsgase ähnlich zusammensetzten wie bei der Nitrierung höhermolekularer Kohlenwasserstoffe. In jener Arbeit (29), bei der die Nitroprodukte durch Einleiten von Salpetersäuredampf in die flüssigen Alkane gewonnen wurden, erhielt Asinger (29) die folgende Durchschnittsanalyse der Reaktionsgase:

Stickstoffmonoxyd	60%
Stickoxydul	10%
Stickstoffdioxid	Spuren
Stickstoff	20%
Kohlendioxyd	10%

Interessant ist, dass bei den vorliegenden Versuchen der Anteil des Stickstoffmonoxyds bedeutend unter dem in der Literatur angegebenen Wert liegt. Die Menge des Stickoxyduls und des Stickstoffdioxids entspricht ungefähr den Literaturangaben, währenddem gegenüber der Literatur bedeutend mehr Stickstoff und vor allem Kohlendioxyd gefunden wird. Innerhalb der einzelnen Versuchsserien ergeben sich nur geringe Abweichungen in der Zusammensetzung der Reaktionsgase. Bei Durchführung der Nitrierung mit 50%-iger Salpetersäure erhöht sich gegenüber den Versuchen mit 33%-iger Salpetersäure der Anteil an Stickstoffmonoxyd und Stickstoffdioxid.

Gleichzeitig nimmt auch die Absolutmenge des entstandenen Gases stark zu. Es dürfte dies eine Folge davon sein, dass die Umsetzung bei Verwendung konzentrierter Salpetersäure vermehrt in Richtung der Oxydation abläuft.

b) Untersuchung der Kohlenwasserstoffphase

Die Kohlenwasserstoffphase besteht aus dem nicht umgesetzten Cyclohexan sowie den in Cyclohexan löslichen Verbindungen. Das Cyclohexan wurde bei Normaldruck abdestilliert. Als Rückstand verblieben die rohen Nitroverbindungen, eine ölige, gelbe Flüssigkeit. Diese liess sich durch Destillation mit einer 15 cm-Vigreux-Kolonne bei 11 mm Hg in drei Fraktionen auftrennen:

Fraktion 1:	Siedepunkt 50-78°C/11 mm	Niedrigsiedende Produkte
Fraktion 2:	Siedepunkt 79-81°C/11 mm	Nitrocyclohexan
Fraktion 3:	Siedepunkt 81-170°C/11 mm	Polynitroverbindungen

Prozentual gesehen entfällt die Hauptmenge auf das Nitrocyclohexan, (80 - 85%), währenddem der Anteil der niedrigsiedenden Produkte 3 - 5%, derjenige der Polynitroverbindungen 10 - 15% beträgt.

aa) Nitrocyclohexan

Hier interessierte vor allem die Menge, Art und Zusammensetzung der auftretenden Verunreinigungen. In ihrer Gesamtheit liessen sich diese gaschromatographisch erfassen. Die Trennschärfe der Chromatogramme erlaubte jedoch keine quantitative Erfassung der einzelnen Nebenprodukte. Als solche konnten identifiziert werden:

Spuren von Cyclohexylnitrit
Cyclohexanol
Cyclohexylnitrat

In Tabelle 17 sind einige der durchgeführten Reinheitsbestimmungen zusammengefasst. Die gefundenen Werte bewegen sich alle zwischen 95,5 und 96,5%.

Tabelle 17 Gaschromatographische Reinheitsbestimmung des Nitrocyclohexans

Säulendimensionen: Länge 2 m; Durchmesser 4 mm
 Säulenfüllung : Säule K der Firma "Perkin-Elmer"
 Temperatur : 170°C
 Trägergas : Helium, 3 lt/Stunde

Versuch No.	Reinheit %	Brechungsindex * n_D^{20}
1	96,1	1,4618
2	95,8	1,4609
3	96,1	1,4615
4	96,6	1,4613
5	96,2	1,4618
6	95,9	1,4613
7	96,4	1,4613
8	95,7	1,4608

*) Literaturwert : $n_D^{20} = 1,4612 - 1,4658$

Die quantitative Zusammensetzung der Nebenprodukte ergab sich durch fraktionierte Destillation bei 40 mm Hg. Die verwendete Kolonne besass eine Länge von 95 cm, einen Durchmesser von 3 cm und war mit 1,5 mm-V4A-Drahtspiralen gefüllt.

Tabelle 18 Physikalische Daten zur Destillation der Nebenprodukte

Substanz	Siedepunkt °C 40 mm Hg	Brechungsindex n_D^{20}	Dichte D_4^{20}
Cyclohexylnitrit	54	1,4349	0,991
Cyclohexanon	68	1,4507	0,948
Cyclohexanol	83	1,4656	0,945
Cyclohexylnitrat	96	1,4562	1,104
Nitrocyclohexan	109	1,4612	1,061

Ausgehend von 4000 g Nitrocyclohexan, wurden in der erwähnten Kolonne mit einem Rücklaufverhältnis 1 : 5 die zwischen 54 und 109°C siedenden Substanzen abgetrennt. Diese wurden sodann in derselben Kolonne mit einem Rücklaufverhältnis 1 : 50 feinfraktioniert.

Tabelle 19 Fraktionierung der Verunreinigungen im Nitrocyclohexan
Ausgangssubstanz: 217,5 g

Destillationsprodukt	Siedepunkt °C 40 mm Hg	Menge g	n_D^{20}	Zusammensetzung %
Vorlauf	55- 82	5,8	1,4438	2,7
Cyclohexanol	82- 83	10,7	1,4640	4,9
Zwischenfraktion 1	84- 95	13,5	1,4529	6,2
Cyclohexylnitrat	96- 98	95,9	1,4540	44,1
Zwischenfraktion 2	99-108	11,0	1,4600	5,1
Nitrocyclohexan	109-110	67,8	1,4614	31,2
Rückstand	-	8,3	-	3,8
Verlust	-	4,5	-	2,0

Die zwischen 55 und 82°C siedende Fraktion wurde mit Hilfe spezifischer Reaktionen auf ihren Gehalt an Cyclohexylnitrit und Cyclohexanon geprüft. Mit Sulfanilsäure und α -Naphthylamin liessen sich Spuren von Cyclohexylnitrit nachweisen. (62). Dagegen fiel die Prüfung auf Ketone mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin negativ aus. (63). Bis und mit Zwischenfraktion 2 ergeben sich somit für die Gesamtheit der Verunreinigungen 136,9 g. Diese entsprechen, bezogen auf die 4000 g eingesetztes Nitrocyclohexan, 3,4%. Die Uebereinstimmung mit der durch Gaschromatographie gefundenen Reinheit des Nitrocyclohexans von ca. 96% ist somit sehr gut.

bb) **Niedrigsiedende Produkte**

Anhand der Gaschromatogramme ergab sich für die niedrigsiedenden Produkte die folgende Zusammensetzung:

Nitrocyclohexan	50 - 60%
Cyclohexanol	30 - 40%
Cyclohexylnitrit	7 - 10%
Cyclohexylnitrat	Spuren

Die quantitative Bestimmung der einzelnen Komponenten erfolgte durch fraktionierte Destillation bei 40 mm Hg. Zu diesem Zweck wurden die niedrigsiedenden Anteile aus mehreren Nitrierungsversuchen vereinigt und in der im vorangehenden Abschnitt beschriebenen Destillationsapparatur aufgetrennt.

Tabelle 20 Destillation der niedrigsiedenden Verbindungen

Ausgangssubstanz: 180,2 g

Destillationsprodukt	Siedepunkt °C 40 mm Hg	Menge g	n_D^{20}	Zusammensetzung %
Cyclohexylnitrit	54- 56	17,7	1,4369	9,8
Zwischenfraktion 1	57- 83	5,5	1,4375	3,0
Cyclohexanol	83- 85	56,0	1,4520	31,1
Zwischenfraktion 2	86- 95	7,0	1,4593	3,9
Cyclohexylnitrat	95- 96	2,8	1,4563	1,6
Zwischenfraktion 3	97-108	5,9	1,4552	3,3
Nitrocyclohexan	109-110	69,5	1,4600	38,6
Rückstand	-	10,2	-	5,7
Verlust	-	5,6	-	3,0

Falls Cyclohexanon vorhanden wäre, müsste dieses in der Zwischenfraktion 1 auftreten. Diese wurde daher mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin auf Ketone geprüft. (63). Dieser spezifische und sehr empfindliche Nachweis war negativ, so dass mit Sicherheit das Auftreten von Cyclohexanon ausgeschlossen werden kann.

cc) Polynitroverbindungen

Als Rückstand der Nitrocyclohexandestillation verblieb ein dunkelbraunes, viskoses Oel. Es wurde versucht, dieses durch Destillation mit einer 50 cm-Vigreux-Kolonne weiter aufzutrennen. Sowohl die Versuche im Hochvakuum wie auch bei 11 mm Hg führten zu analogen Resultaten, indem sich ca. 50% des Rückstandes destillieren liessen. Beim weiteren Erhitzen zersetzte sich der Inhalt des Destillationskolbens schlagartig unter heftiger Gasentwicklung. Im Kolben verblieb eine spröde, poröse Substanz von schwarzer Farbe. Tabelle 21 gibt die Daten einer dieser Destillationen, welche bei 11 mm Hg durchgeführt wurde.

Tabelle 21 Destillation der Polynitroverbindungen.

Es wurden 51,7 g destilliert.

Destillationsprodukt	Siedebereich °C 11 mm Hg	Menge g	Zusammensetzung %
Fraktion 1	82-130	6,7	13,0
Fraktion 2	131-143	4,6	8,9
Fraktion 3	144-160	6,6	12,7
Fraktion 4	161-176	15,2	29,4
Zersetzung bei ca. 180		-	-
Rückstand	-	5,1	9,9
Verlust	-	13,5	26,1

Die Fraktionen 1 - 4 zersetzten sich beim Aufbewahren ebenfalls langsam unter Gasentwicklung. Versuche zur Feinfraktionierung in einer wirksameren Kolonne schlugen fehl, und es resultierten nur verharzte Produkte. Der Stickstoffgehalt der einzelnen Fraktionen bewegte sich zwischen 13 und 15%. (Ber.: Nitrocyclohexan 10,85%; Dinitrocyclohexan 16,08%). Es müssen somit Gemische von Mono- und Dinitroverbindungen vorliegen. Die Tatsache, dass die destillierten Produkte nur teilweise in Alkali löslich waren, lässt auf das Vorhandensein tertiärer Nitroverbindungen schließen. Als solche kämen in Frage: 1,1-Dinitrocyclohexan und Δ 1,2-Nitrocyclohexen. Mit dem Auftreten des Δ 1,2-Nitrocyclohexens liesse sich auch der zu niedrige Stickstoffgehalt der höhernitrierten Produkte erklären.

c) Untersuchung der wässrigen Phase

Die wässrige Phase enthält neben der nicht umgesetzten Salpetersäure aliphatische Dicarbonsäuren. Diese scheiden sich zum Teil bereits beim Abkühlen des Reaktionsproduktes in kristalliner Form aus. Ihre Zusammensetzung hängt relativ stark von den gewählten Reaktionsbedingungen ab. Im Durchschnitt wurden die nachstehenden Werte gefunden:

Adipinsäure	50 - 60%
Glutarsäure	20 - 25%
Bernsteinsäure	20 - 25%
Malonsäure	Spuren
Oxalsäure	3 - 5%

Die Abhängigkeit der Zusammensetzung der Dicarbonsäuren von den gewählten Reaktionsbedingungen soll in Kapitel II eingehender behandelt werden. Es erübrigt sich damit, an dieser Stelle näher darauf einzutreten.

14. Folgerungen aus den Nitrierungsversuchen

Bei der Umsetzung von Cyclohexan mit Salpetersäure entstehen einerseits Nitroverbindungen, im wesentlichen Nitrocyclohexan, andererseits stickstofffreie, sauerstoffhaltige Oxydationsprodukte, zur Hauptsache Adipinsäure. Durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen kann eine Bevorzugung der Nitrierung erreicht werden. Es gelingt jedoch nie, die Oxydationsvorgänge gänzlich zu unterbinden.

Die Anwendung von Druck ist einerseits nötig, um die Reaktionskomponenten bei den herrschenden Temperaturen flüssig zu halten. Andererseits bewirkt der Druck eine erhöhte Löslichkeit des Stickstoffdioxids, wodurch sich bis zu einem gewissen Grade eine Reaktionsbeschleunigung ergibt. Es wurde gefunden, dass der minimale Druck 10 - 15 atü betragen muss. Beim Arbeiten unter niedrigerem Druck sind Umsatz und Ausbeute gering, während höhere Drucke den Reaktionsverlauf nicht weiter beeinflussen. Ein massgeblicher Faktor bezüglich der Reaktionsrichtung ist die Reaktionsdauer. Die Ausbeute an Nitrocyclohexan durchläuft in Funktion der Reaktionsdauer ein Maximum. Sie wird bei zu langer Reaktionsdauer etwas geringer, während sich gleichzeitig der Anteil der Dicarbonsäuren erhöht. Die Reaktionsdauer ist jedoch keine unabhängige Variable, und ihr optimaler Wert wird auch durch das Molverhältnis der Edukte, die Salpetersäurekonzentration und die Temperatur bestimmt. Es wird vorteilhaft mit einem Ueberschuss an Cyclohexan gearbeitet. Die Reaktion setzt rascher ein, und es werden bei kürzeren Reaktionszeiten höhere Ausbeuten an Nitrocyclohexan erhalten. Ueberwiegt dagegen bei den Edukten der molare Anteil der Salpetersäure, so verringert sich der Umsatz stark, und die Oxydationsvorgänge treten in den Vordergrund. Die Reaktionstemperatur beeinflusst primär nur die Reaktionsgeschwindigkeit. Andererseits wirkt sich eine Temperaturerhöhung auch auf die Reaktionsrichtung aus. Die Ausbeute an Nitrocyclohexan erhöht sich mit steigender Temperatur, doch unterliegen gleichzeitig die Dicarbonsäuren in vermehrter Masse der Oxydation. Werden somit optimale Resultate bezüglich der Ausbeute an Nitrocyclohexan und an Adipinsäure angestrebt, so darf die Reaktionstemperatur 120 - 130°C nicht übersteigen. Eine ähnliche Wirkung zeigt die Salpetersäurekonzentration. Ist diese zu gering, so verläuft die Reaktion sehr langsam. Ueberschreitet sie dagegen den zur Nitrierung optimalen Wert von 30 - 35% so verringert sich die Ausbeute an Nitrocyclohexan, und gleichzeitig entstehen vermehrt Dicarbonsäuren. Dies kann jedoch teilweise durch eine Verkürzung der Reaktionsdauer verhindert werden. Bei der diskontinuierlichen Durchführung der Nitrierung ist es aber trotz der etwas geringeren Ausbeute an Nitrocyclohexan vorteilhaft, mit 60 - 70%-iger Salpetersäure zu arbeiten, da sich in diesem Moment die Abso- lutmenge der pro Volumeneinheit des Reaktors entstehenden Nitroverbindungen

stark erhöht. Der Zusatz von anorganischen Salzen, wie Natriumnitrat und Natriumsulfat, beeinflusst die Reaktion nur wenig. Mit steigender Menge des zugesetzten Salzes wird der Umsatz an Cyclohexan geringer, wobei man jedoch gleichzeitig etwas höhere Ausbeuten an Nitrocyclohexan erhält. Um somit hohe Ausbeuten an Nitrocyclohexan zu erreichen, muss dafür gesorgt werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit möglichst gross ist, und die entstehenden Nitroverbindungen möglichst kurzfristig mit der Salpetersäure in Kontakt bleiben, damit eine sekundäre Oxydation vermieden wird. Zu diesem Zweck muss mit einem Ueberschuss an Cyclohexan, bei Temperaturen von 130 - 150⁰C und mit 50 - 60%-iger Salpetersäure gearbeitet werden. Auf diese Weise ist es möglich, die Reaktionsdauer stark zu verkürzen; die Umsetzung verläuft vornehmlich in Richtung der Nitrierung, wobei man allerdings den Nachteil kleiner Umsätze in Kauf nehmen muss.

II. UNTERSUCHUNG DER ZUSAMMENSETZUNG DER DICARBONSAEUREN

Wie die vorangehenden Untersuchungen zeigten, entsteht bei der Umsetzung von Cyclohexan mit Salpetersäure immer auch ein mehr oder weniger grosser Anteil an Dicarbonsäuren. Durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen kann die Bildung von Dicarbonsäuren stark gefördert werden. So wird zum Beispiel die Herstellung von Adipinsäure durch Oxydation von Cyclohexan mit konzentrierter Salpetersäure in der Literatur, vornehmlich in Patenten, vielfach beschrieben. (4, 6, 7, 60).

Ueber die Zusammensetzung der bei der Nitrierung von Cyclohexan anfallenden Dicarbonsäuren ist wenig bekannt, und aus der Literatur ergeben sich nur qualitative Hinweise. Dabei wird die Meinung vertreten, dass der Hauptteil der Dicarbonsäuren aus Adipinsäure bestehe, neben geringen Mengen von Glutar-, Bernstein- und Oxalsäure. Es schien daher interessant, dieses Problem etwas näher zu beleuchten, wobei vor allem abgeklärt werden soll, ob und in welchem Sinne die Zusammensetzung der Dicarbonsäuren von den verschiedenen Versuchsvariablen abhängig ist.

1. Analysenmethode

Da zum Teil nur sehr kleine Substanzmengen zur Verfügung standen, kam eine Trennung der Dicarbonsäuren oder deren Ester durch Destillation nicht in Frage. Es wurde daher eine gaschromatographische Analysenmethode entwickelt, wobei es sich vorteilhafter erwies, anstelle der Säuren deren Dimethylester zu analysieren.

Tabelle 22 Physikalische Daten der Dimethylester der Dicarbonsäuren

Dimethylester der	Schmelzpunkt °C	Siedepunkt °C 760 mm Hg	Dichte D ₄ ²⁰	Brechungsindex n _D ²⁰
Oxalsäure	54	164, 2	1, 1597*)	1, 3915*)
Malonsäure	-60	183, 3	1, 1539	1, 4140
Bernsteinsäure	20	194, 4	1, 1149	1, 4198
Glutarsäure	-37	94**)	1, 0876	1, 4246
Adipinsäure	8, 5	108**)	1, 0626	1, 4286

Zur Gewinnung der Dicarbonsäuren aus dem Reaktionsgemisch wurde ein Teil der wässrigen Phase unter Vakuum bei 30 - 35°C eingedampft. Der Rückstand wurde anschliessend im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und dann fein zerrieben. 0, 5 - 0, 8 g dieses Pulvers wurden nun mit einer ätherischen Lösung von

*) bei 57°C

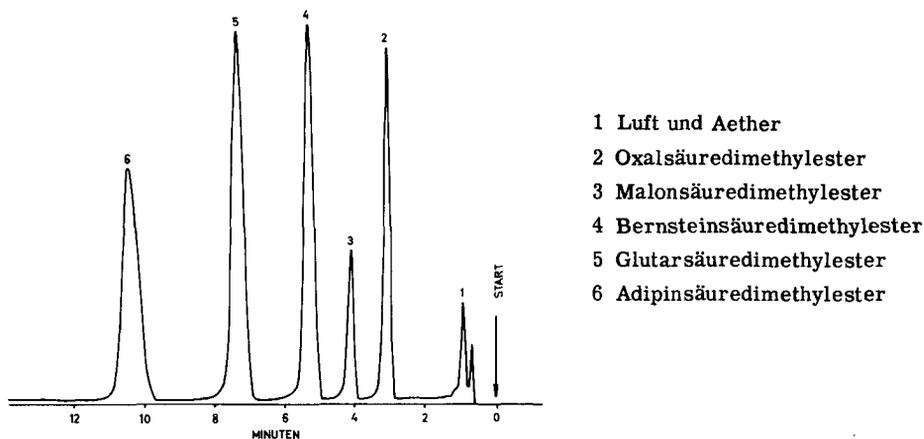
***) bei 11 mm Hg

Diazomethan verestert. Nach Entfernung des Aethers bei 40°C erhielt man ca. 0,5 cm³ der Dicarbonsäure-dimethylester. In analoger Weise wurde auch mit den beim Abkühlen der wässrigen Phase ausgeschiedenen Festprodukten verfahren. Die Analyse der Dimethylester erfolgte mittels Hochtemperatur-Gaschromatographie. Bei dieser Methode werden die aus der Säule eluierten Substanzen über Kupferoxyd zu Kohlendioxyd und Wasser verbrannt. Das Wasser wird durch Adsorption entfernt und das Kohlendioxyd ausgemessen. Man hat den Vorteil, dass bei höheren Temperaturen gearbeitet werden kann, und zudem die Empfindlichkeit der Messungen erheblich grösser ist.

Die Arbeitsbedingungen für den Gaschromatographen waren die folgenden:

Säulendimensionen :	Länge 2 m; Durchmesser 4 mm
Säulenfüllung :	Säulenmaterial P der Firma "Perkin-Elmer" (Polyester der Bernsteinsäure mit Diäthylenglykol)
Säulentemperatur :	160°C
Trägergas :	Helium, 3 lt/Stunde

Figur 28 zeigt eines der aufgenommenen Chromatogramme. Die Zusammensetzung berechnet sich aus den Flächen der einzelnen Peaks unter Berücksichtigung der Kohlenstoffatomzahl des jeweiligen Dimethylesters.



Figur 28 Gaschromatogramm der Dicarbonsäure-dimethylester

Um über die Genauigkeit und die Reproduzierbarkeit der Methode Aufschluss zu erhalten, wurde ein Testgemisch der Dimethylester der reinen Dicarbonsäuren hergestellt. Dieses wurde mehrfach analysiert, und der gefundene Mittelwert mit dem Sollwert verglichen.

Tabelle 23 Reproduzierbarkeit der Analysen

Versuch No.	Oxal- säure Mol%	Malon- säure Mol%	Bernstein- säure Mol%	Glutar- säure Mol%	Adipin- säure Mol%
1	22,2	9,0	23,3	26,1	19,5
2	22,2	9,2	23,1	26,3	19,2
3	22,5	8,9	23,2	26,2	19,1
4	23,2	8,6	23,0	26,0	19,2
5	22,2	9,1	22,5	26,7	19,5
Mittel- wert	22,4	9,0	23,0	26,3	19,3

Tabelle 24 Genauigkeit der Analysen

Dimethylester der	Einwaage		Sollwert Mol%	gefunden Mol%
	mg	mMol		
Oxalsäure	296	2,51	23,4	22,4
Malonsäure	138	1,05	9,8	9,0
Bernsteinsäure	369	2,53	23,6	23,0
Glutarsäure	425	2,66	24,8	26,3
Adipinsäure	344	1,98	18,4	19,3

Die Reproduzierbarkeit der Analysen ist gut. Die Differenzen zwischen den Sollwerten und der gefundenen Zusammensetzung bewegen sich in der gleichen Größenordnung wie die Abweichungen bei der Reproduzierbarkeit.

Die Analyse der Dicarbonsäuren aus den Nitrierungsversuchen gestaltete sich insofern etwas komplizierter, als beim Abkühlen der wässrigen Phase zum Teil Festprodukte ausgeschieden wurden. Da vermutet wurde, dass es sich dabei zur Hauptsache um Adipinsäure handle, filtrierte man dieselben ab und analysierte sie separat. Gleichzeitig wurde auch die Zusammensetzung der in Lösung bleibenden Dicarbonsäuren ermittelt. Die entsprechenden Resultate sind in den beiden folgenden Tabellen für einige charakteristische Versuche zusammengestellt.

Tabelle 25 Zusammensetzung der auskristallisierten Dicarbonsäuren

Versuch	No.	1	2	3	4	5	6	7
Adipinsäure	Mol%	90,7	93,1	92,9	96,4	93,4	88,0	91,7
Glutarsäure	Mol%	4,4	1,3	2,9	1,9	2,6	5,2	3,5
Bernsteinsäure	Mol%	4,5	3,9	2,9	1,0	2,5	5,3	3,1
Substanz Y	Mol%	-	-	-	0,1	-	-	-
Malonsäure	Mol%	-	-	-	-	-	-	-
Oxalsäure	Mol%	0,7	1,5	1,1	0,7	1,4	1,4	1,3
Substanz X	Mol%	0,1	0,2	0,1	-	-	0,1	0,1

Tabelle 26 Zusammensetzung der Dicarbonsäuren aus der Mutterlauge

Versuch	No.	1	2	3	4	5	6	7
Adipinsäure	Mol%	36,4	39,1	31,7	37,4	32,3	23,9	19,8
Glutarsäure	Mol%	27,3	27,8	33,8	34,7	34,5	39,6	41,9
Bernsteinsäure	Mol%	35,0	27,8	30,9	33,9	31,1	33,6	35,6
Substanz Y	Mol%	0,2	0,1	-	0,1	0,1	0,2	0,1
Malonsäure	Mol%	-	-	-	-	-	-	-
Oxalsäure	Mol%	1,0	5,0	3,5	3,7	1,9	2,8	2,2
Substanz X	Mol%	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,3	0,2

Wie erwartet, bestehen die auskristallisierten Dicarbonsäuren zu über 90% aus Adipinsäure mit geringen Verunreinigungen an Glutar-, Bernstein- und Oxalsäure. Demgegenüber setzen sich die in der Mutterlauge zurückbleibenden Dicarbonsäuren zu ungefähr gleichen Teilen aus Adipin-, Glutar- und Bernsteinsäure zusammen, neben einer geringen Menge an Oxalsäure.

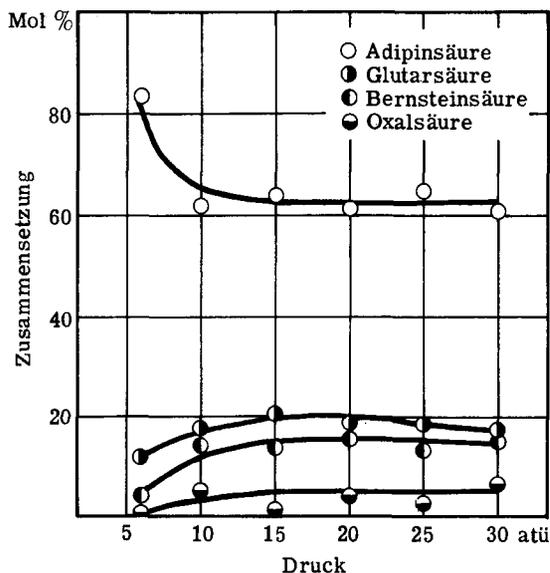
2. Resultate

Im folgenden sind die Analysen der Dicarbonsäuren aus den verschiedenen Versuchsserien zur Nitrierung von Cyclohexan zusammengestellt. Die angegebenen Werte beziehen sich auf die Gesamtzusammensetzung der Dicarbonsäuren; d.h. sowohl auf den gelösten, wie auch den beim Abkühlen der wässrigen Phase ausgeschiedenen Anteil. Neben den erwarteten Dicarbonsäuren wurden in den Chromatogrammen geringe Mengen einer Substanz X vor der Oxalsäure und einer Substanz Y zwischen der Malon- und der Bernsteinsäure gefunden, die nicht identifiziert werden konnten.

a) Druckabhängigkeit

Tabelle 27 Zusammensetzung der Dicarbonsäuren aus der Nitrierung von Cyclohexan in Abhängigkeit des Druckes

Versuch	No.	1	2	3	4	5	6
Druck	atü	6	10	15	20	25	30
Adipinsäure	Mol%	83,1	61,7	64,0	61,4	65,0	60,8
Glutarsäure	Mol%	12,2	17,7	20,4	18,7	18,7	17,7
Bernsteinsäure	Mol%	4,1	14,8	14,0	15,7	13,5	15,1
Substanz Y	Mol%	-	-	-	-	-	-
Malonsäure	Mol%	-	-	-	-	-	-
Oxalsäure	Mol%	0,6	5,7	1,6	4,2	2,8	6,4
Substanz X	Mol%	-	0,1	-	-	-	-



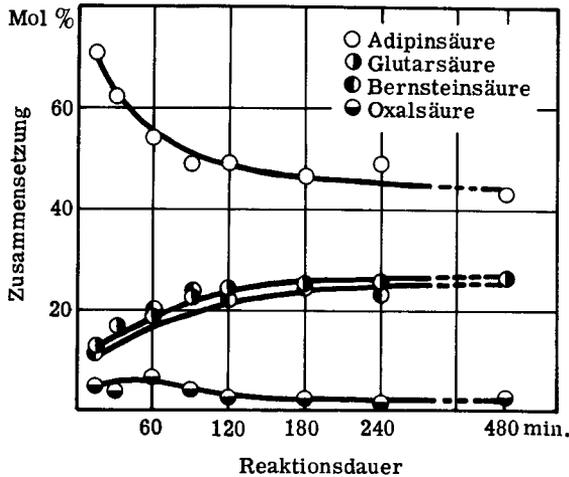
Figur 29 Zusammensetzung der Dicarbonsäuren in Abhängigkeit des Druckes

In Analogie zum Reaktionsverlauf der Nitrierungsversuche, bei denen oberhalb 10 atü keine Beeinflussung der Umsetzung durch den Druck festgestellt werden konnte, bleibt auch die Zusammensetzung der Dicarbonsäuren in diesem Druckbereich konstant. Bei niedrigen Drucken überwiegt dagegen der Anteil der Adipinsäure stark.

b) Abhängigkeit von der Reaktionsdauer

Tabelle 28 Zusammensetzung der Dicarbonsäuren in Abhängigkeit der Reaktionsdauer

Versuch	No.	1	2	3	4	5	6	7	8
Reaktionsdauer	min.	15	30	60	90	120	180	240	480
Adipinsäure	Mol%	70,9	62,4	54,2	49,3	49,9	47,0	49,3	43,2
Glutarsäure	Mol%	12,8	16,7	18,5	22,8	24,6	25,3	25,6	26,2
Bernsteinsäure	Mol%	11,5	16,7	20,0	23,3	22,6	24,6	23,1	26,4
Substanz Y	Mol%	-	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Malonsäure	Mol%	0,1	0,1	-	-	-	-	-	-
Oxalsäure	Mol%	4,7	3,9	6,8	4,3	2,8	2,9	1,8	2,7
Substanz X	Mol%	0,1	0,1	0,4	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1



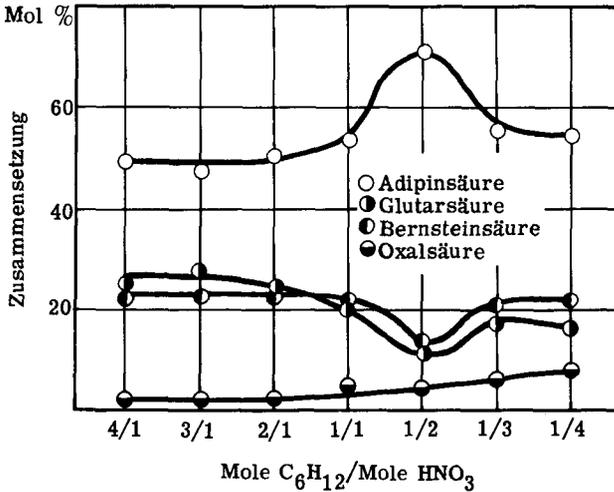
Figur 30 Zusammensetzung der Dicarbonsäuren in Abhängigkeit der Reaktionsdauer

Mit länger werdender Reaktionsdauer wird der Anteil der Adipinsäure kleiner, derjenige an Glutar- und Bernsteinsäure entsprechend grösser. Ab einer Versuchsdauer von 120 Minuten verändert sich hingegen die Zusammensetzung nur noch wenig. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, dass in diesem Moment der grösste Teil der anfänglich vorhandenen Salpetersäure verbraucht ist, und die Reaktion praktisch zum Stillstand kommt.

c) Abhängigkeit von der relativen Menge der Salpetersäure

Tabelle 29 Zusammensetzung der Dicarbonsäuren in Abhängigkeit der relativen Menge der Salpetersäure

Versuch	No.	1	2	3	4	5	6	7
Molverh. C_6H_{12}/HNO_3		4 : 1	3 : 1	2 : 1	1 : 1	1 : 2	1 : 3	1 : 4
Adipinsäure	Mol%	49,1	47,6	50,0	53,5	70,5	55,0	54,1
Glutarsäure	Mol%	25,6	27,6	24,7	20,1	11,1	17,4	16,3
Bernsteinsäure	Mol%	22,9	22,5	22,6	21,8	13,4	20,5	21,3
Substanz Y	Mol%	-	-	0,1	0,1	0,1	0,1	-
Malonsäure	Mol%	-	-	-	-	0,2	0,1	0,1
Oxalsäure	Mol%	2,3	2,2	2,3	4,6	4,3	6,3	7,8
Substanz X	Mol%	0,1	0,1	0,2	0,3	0,4	0,6	0,4



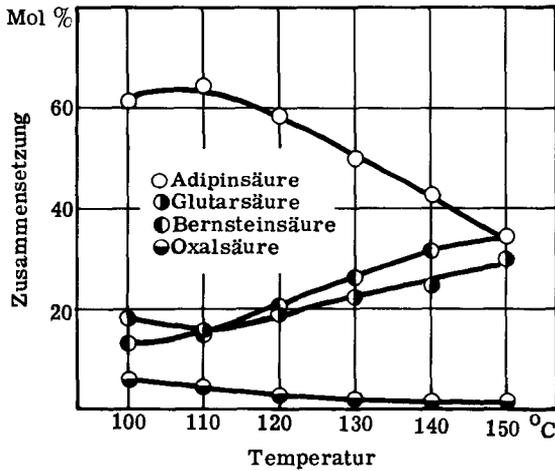
Figur 31 Zusammensetzung der Dicarbonsäuren in Abhängigkeit der relativen Menge an Salpetersäure

Mit zunehmendem Verhältnis Salpetersäure zu Cyclohexan nimmt die Menge der Adipinsäure und der Oxalsäure etwas zu, währenddem der Anteil der Glutarsäure etwas kleiner wird, und derjenige der Bernsteinsäure konstant bleibt. Es steht dies in Uebereinstimmung mit den Versuchen über den Einfluss des Druckes und der Reaktionsdauer. Auch dort wurde gefunden, dass bei sehr kleinem Umsatz an Cyclohexan und Salpetersäure hauptsächlich Adipinsäure gebildet wird.

d) Temperaturabhängigkeit

Tabelle 30 Zusammensetzung der Dicarbonsäuren in Abhängigkeit der Reaktions-
temperatur

Versuch	No.	1	2	3	4	5	6
Temperatur	°C	100	110	120	130	140	150
Adipinsäure	Mol%	61,1	64,0	58,2	49,6	42,8	34,2
Glutarsäure	Mol%	18,3	15,8	19,2	22,3	24,5	29,5
Bernsteinsäure	Mol%	13,3	15,3	19,7	26,2	31,3	34,3
Substanz Y	Mol%	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,3
Malonsäure	Mol%	0,2	0,2	-	-	-	-
Oxalsäure	Mol%	6,0	4,1	2,5	1,6	1,7	1,5
Substanz X	Mol%	0,9	0,5	0,2	0,1	0,1	0,2



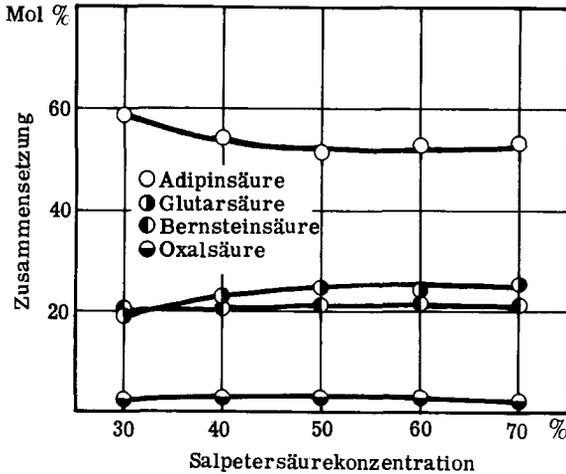
Figur 32 Zusammensetzung der Dicarbonsäuren in Abhängigkeit der Reaktions-
temperatur

Mit steigender Temperatur verkleinern sich die Anteile der Adipin- und Oxal-
säure stark, während diejenigen an Glutar- und Bernsteinsäure in gleichem Masse
zunehmen. Bei 150°C setzen sich die Dicarbonsäuren aus ungefähr gleichen Teilen
Adipin-, Glutar- und Bernsteinsäure zusammen.

e) Einfluss der Salpetersäurekonzentration

Tabelle 31 Zusammensetzung der Dicarbonsäuren in Abhängigkeit der Salpetersäurekonzentration

Versuch	No.	1	2	3	4	5
Salpetersäurekonz.	%	30	40	50	60	70
Adipinsäure	Mol%	58,6	54,1	51,9	52,4	53,1
Glutarsäure	Mol%	19,1	22,7	24,5	23,9	24,1
Bernsteinsäure	Mol%	19,7	20,4	21,1	21,3	20,5
Substanz Y	Mol%	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2
Malonsäure	Mol%	0,1	0,1	-	-	-
Oxalsäure	Mol%	2,1	2,4	2,2	2,1	1,9
Substanz X	Mol%	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2



Figur 33 Zusammensetzung der Dicarbonsäuren in Abhängigkeit der Salpetersäurekonzentration

Die Zusammensetzung der Dicarbonsäuren wird nur wenig durch die Salpetersäurekonzentration beeinflusst. Die Menge der Adipinsäure nimmt bei Erhöhung der Salpetersäurekonzentration etwas ab, diejenige der Glutarsäure wird um wenig grösser. Mit Salpetersäure geringerer Konzentration als 30% ist der Anteil der Dicarbonsäuren so klein, dass keine Analysen durchgeführt werden konnten.

3. Folgerungen

Die bei der Umsetzung von Cyclohexan mit Salpetersäure anfallenden Dicarbonsäuren bestehen hauptsächlich aus Adipin-, Glutar- und Bernsteinsäure sowie geringen Mengen an Oxalsäure. Die Malonsäure fehlt gänzlich oder kann nur in Spuren nachgewiesen werden. Die Zusammensetzung der Dicarbonsäuren variiert relativ stark in Funktion des Druckes, der Reaktionsdauer und der Temperatur. Dabei nimmt bei energischeren Reaktionsbedingungen der Anteil der Adipin- und Oxalsäure ab, derjenige der Glutar- und Bernsteinsäure zu. Daraus könnte geschlossen werden, dass die Dicarbonsäuren, vornehmlich die Adipinsäure, einer sekundären Oxydation unterliegen. Es zeigt sich nun jedoch, dass diese Veränderung in der Zusammensetzung der Dicarbonsäuren immer von einer Zunahme der Konzentration an Nitrocyclohexan begleitet ist. Verläuft die Nitrierung sehr langsam, ist also wenig Nitrocyclohexan vorhanden, so besteht der Hauptteil der Dicarbonsäuren aus Adipinsäure. Je grösser aber die Menge des Nitrocyclohexans im Reaktionsgemisch wird, umso mehr Glutar- und Bernsteinsäure werden gefunden. Dies wiederum deutet eher darauf hin, dass die niedrigermolekularen Dicarbonsäuren aus dem oxydativen Abbau von Nitrocyclohexan herrühren. Dieser Abbau würde somit umso rascher vor sich gehen, je höher die Konzentration des Nitrocyclohexans wäre. Für diese Annahme spricht auch, dass die Zusammensetzung der Dicarbonsäuren nur wenig durch die Konzentration der Salpetersäure beeinflusst wird. Mit steigender Salpetersäurekonzentration nimmt wohl die Absolutmenge des gebildeten Nitrocyclohexans zu. Da aber mit konstantem Molverhältnis und gleichbleibendem Füllungsgrad des Autoklaven gearbeitet wurde, vergrössert sich gleichzeitig auch die Menge des Cyclohexans, so dass die Konzentration des Nitrocyclohexans nur wenig geändert wird. Das Fehlen der Malonsäure und der kleine Anteil an Oxalsäure kann darauf beruhen, dass diese zwei Substanzen entweder nur in geringen Mengen gebildet werden, oder aber, was wahrscheinlicher ist, dass sie gegenüber Salpetersäure relativ unbeständig sind.

III. OXYDATIONSBESTAENDIGKEIT DER REAKTIONSPRODUKTE AUS DER NITRIERUNG VON CYCLOHEXAN

Die Resultate der Nitrierungsversuche und die Untersuchungen über die Zusammensetzung der dabei entstandenen Dicarbonsäuren liessen vermuten, dass nicht nur die Nebenprodukte der Nitrierung, wie Cyclohexanol, Cyclohexylnitrit und Cyclohexylnitrat, sondern auch Nitrocyclohexan selber in erheblichem Ausmasse durch die Salpetersäure zu Dicarbonsäuren abgebaut werden. Zudem blieb die Frage offen, ob die einmal gebildeten Dicarbonsäuren einer sekundären Oxydation unterliegen. Es wurden daher Versuche über die oxydative Beständigkeit von Nitrocyclohexan, Cyclohexylnitrit, Cyclohexylnitrat, Adipin-, Glutar-, Bernstein-, Malon- und Oxalsäure angestellt. Entsprechende Untersuchungen mit Cyclohexanol erübrigten sich, da aus der Literatur genügend Angaben über das Verhalten dieser Verbindung gegenüber Salpetersäure erhältlich waren. (35-38).

1. Nitrocyclohexan

a) Versuche

Die Versuche wurden unter analogen Bedingungen und in der gleichen Apparatur durchgeführt, wie die Nitrierung von Cyclohexan. Man beschränkte sich jedoch darauf, den Einfluss der Reaktionsdauer zwischen 15 und 120 Minuten zu untersuchen. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde dieses wiederum zuerst in die wässrige und die organische Phase getrennt. Da sich die beiden Schichten nur schlecht separieren liessen, wurde jeweilen 100 cm^3 Cyclohexan zugesetzt. Die wässrige Phase wurde zusätzlich dreimal mit je 50 cm^3 Cyclohexan gewaschen und dieses dann dem organischen Teil beigesetzt. Durch Titration des wässrigen Anteils ergab sich die nicht umgesetzte Salpetersäure sowie die Menge der gelösten Dicarbonsäuren. Die Analyse der Dicarbonsäuren erfolgte nach der in Kapitel II beschriebenen gaschromatographischen Methode. Die Kohlenwasserstoffphase wurde vom zugesetzten Cyclohexan befreit und dann durch fraktionierte Destillation bei 11 mm Hg aufgearbeitet.

b) Ergebnisse

Tabelle 32 Oxydativer Abbau von Nitrocyclohexan mit Salpetersäure in Abhängigkeit der Reaktionsdauer

Salpetersäure	:	444 g, 370 cm ³ , 33%-ig (2, 32 Mole)
Nitrocyclohexan	:	300 g, 283 cm ³ , (2, 32 Mole)
Temperatur	:	120°C
Druck	:	15 atü
Molverhältnis	:	Nitrocyclohexan/Salpetersäure = 1 : 1

Versuch	No.	1	2	3	4	5
Reaktionsdauer	Minuten	15	30	60	90	120
Umsatz an Nitrocyclohexan	%	11,7	14,2	16,3	18,2	21,3
Umsatz an Salpetersäure	%	15,9	31,0	50,0	66,4	70,7
Gasmenge	lt	9,0	20,0	30,6	41,1	44,3
Reaktionsprodukte, bezogen auf 100 Teile Nitrocyclohexan						
niedrigsiedende Produkte	Teile	1,4	1,2	1,0	0,9	0,8
Polynitroverbindungen	Teile	42,9	49,5	51,0	49,5	44,6
Dicarbonensäuren	Teile	32,9	30,6	31,8	34,8	31,3
Zusammensetzung der Dicarbonensäuren						
Substanz X*)	Mol%	0,9	1,0	0,5	0,5	0,5
Oxalsäure	Mol%	1,6	4,6	4,7	1,3	1,5
Malonsäure	Mol%	0,1	0,1	0,3	0,3	0,3
Bernsteinsäure	Mol%	30,3	36,9	52,2	55,7	55,7
Glutarsäure	Mol%	21,7	22,4	22,3	22,7	22,3
Adipinsäure	Mol%	40,8	31,9	16,5	17,8	18,2
Substanz Y**)	Mol%	4,5	3,1	3,5	1,7	1,5

*) Diese unbekannt Substanz X wurde auch bei der Untersuchung der Dicarbonensäuren aus der Nitrierung von Cyclohexan gefunden.

***) Dieser Wert bezieht sich auf 3 - 5 nicht identifizierbare Substanzen, deren Peaks in den Gaschromatogrammen nach demjenigen der Adipinsäure erschienen. Es könnte sich dabei um Zwischenprodukte des Abbaus, z. B. um nitrierte Dicarbonensäuren handeln.

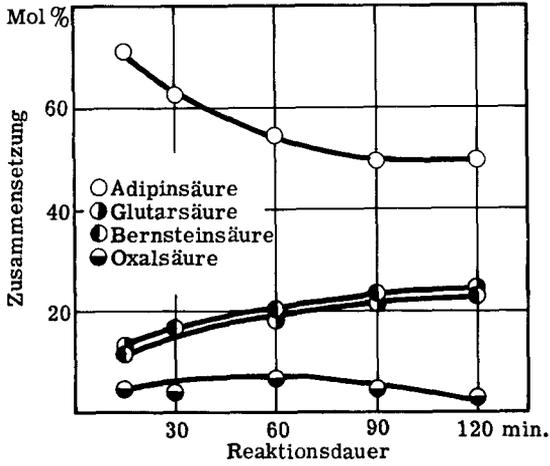
Um eine Vergleichsmöglichkeit zur Interpretation der Resultate des oxydativen Abbaus von Nitrocyclohexan zu besitzen, sind in Tabelle 33 die Untersuchungsergebnisse der entsprechenden Nitrierungsversuche zusammengestellt.

Tabelle 33 Nitrierung von Cyclohexan mit Salpetersäure in Abhängigkeit der Reaktionsdauer

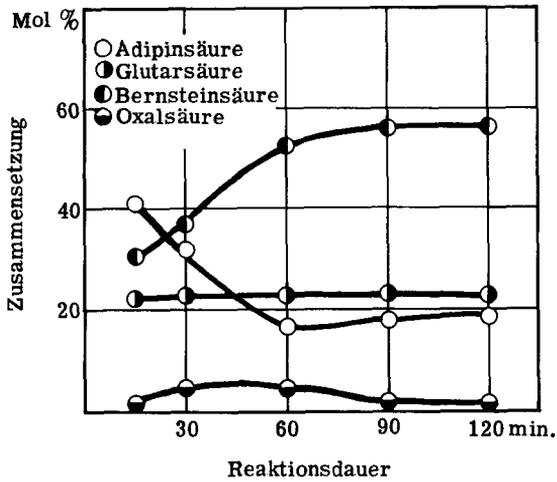
Salpetersäure : 444 g, 370 cm³, 33%-ig (2,32 Mole)
 Cyclohexan : 195 g, 247 cm³, (2,32 Mole)
 Temperatur : 120°C
 Druck : 15 atü
 Molverhältnis : Cyclohexan/Salpetersäure = 1 : 1

Versuch	No.	1	2	3	4	5
Reaktionsdauer	Minuten	15	30	60	90	120
Umsatz an Cyclohexan	%	4,0	10,3	18,9	26,0	37,2
Umsatz an Salpetersäure	%	7,4	20,7	38,3	57,2	82,1
Gasmenge	lt	0,2	3,4	9,5	18,0	32,1
Reaktionsprodukte bezogen auf 100 Teile umgesetztes Cyclohexan						
niedrigsiedende Produkte	Teile	1,1	6,1	10,8	7,5	0,7
Nitrocyclohexan	Teile	46,2	76,2	80,2	78,8	73,8
Polynitroverbindungen	Teile	14,1	10,8	12,9	11,3	8,6
Dicarbonsäuren	Teile	64,7	47,6	45,1	46,3	52,2
Zusammensetzung der Dicarbonsäuren						
Substanz X	Mol%	0,1	0,1	0,4	0,2	0,1
Oxalsäure	Mol%	4,7	3,9	6,8	4,3	2,8
Malonsäure	Mol%	0,1	0,1	-	-	-
Bernsteinsäure	Mol%	11,5	16,7	20,0	23,3	22,6
Glutarsäure	Mol%	12,8	16,7	18,5	22,8	24,6
Adipinsäure	Mol%	70,9	62,4	54,2	49,3	49,9

Die Figuren 34 und 35 zeigen die Dicarbonsäurezusammensetzung der Nitrierungs-, wie auch der Oxydationsversuche. Bei der Nitrierung von Cyclohexan bestehen die Dicarbonsäuren zu 50 - 70% aus Adipinsäure. Der Rest verteilt sich auf ungefähr gleiche Mengen Glutar- und Bernsteinsäure, neben einem geringen Anteil an Oxalsäure. Im Gegensatz dazu ist bei der Oxydation von Nitrocyclohexan schon nach kurzer Zeit bedeutend weniger Adipinsäure vorhanden, und deren Anteil verringert sich mit verlängerter Reaktionsdauer noch mehr. Demgegenüber steigt der Gehalt an Bernsteinsäure stark an, währenddem derjenige der Glutarsäure praktisch konstant bleibt. Oxalsäure tritt wiederum nur in geringen Mengen auf, und die Malonsäure lässt sich auch hier nur in Spuren nachweisen. Die bei der Reaktion entstehende Gasmenge ist beim Nitrocyclohexan-Abbau ungefähr doppelt so gross wie bei der Nitrierung von Cyclohexan, und die Gasentwicklung setzt bedeutend rascher ein. Auch der Umsatz an Salpetersäure ist bei der Oxydation von Nitrocyclohexan durchwegs höher.



Figur 34 Zusammensetzung der Dicarbonsäuren aus der Nitrierung von Cyclohexan in Abhängigkeit der Reaktionsdauer



Figur 35 Zusammensetzung der Dicarbonsäuren aus dem oxydativen Abbau von Nitrocyclohexan in Abhängigkeit der Reaktionsdauer

Dabei werden beim Abbau des Nitrocyclohexans pro Mol umgesetzten Nitrokörpers ca. drei Mole Salpetersäure verbraucht, währenddem bei der Nitrierung pro Mol umgesetzten Cyclohexans nur ca. zwei Mole Salpetersäure benötigt werden. Interessant ist auch, dass bei der Oxydation des Nitrocyclohexans der Anteil der Polynitroverbindungen bedeutend grösser ist, als bei der Nitrierung von Cyclohexan. Es bestünde hier jedoch die Möglichkeit, dass dies auf eine thermische Zersetzung des Nitrocyclohexans während der Aufarbeitung durch Destillation zurückzuführen wäre. Es wurde daher kurz die thermische Beständigkeit des Nitrocyclohexans untersucht, indem Proben der frischdestillierten Nitroverbindung während 8 Stunden unter Rückfluss erhitzt wurden. Die entsprechenden Resultate sind in Tabelle 34 zusammengestellt.

Tabelle 34 Thermische Beständigkeit von Nitrocyclohexan

Nitrocyclohexan: 50 g
 Reaktionsdauer : 8 Stunden unter Rückfluss

Versuch	No.	1	2	3	4
Temperatur	°C	25	100	125	150
Reaktionsprodukte					
niedrigsiedende Produkte	g	0,3	0,3	0,1	0,1
Nitrocyclohexan	g	48,5	49,3	49,3	48,3
Polynitroverbindungen	g	0,8	0,2	0,6	1,1

Obwohl das Nitrocyclohexan aus dem Versuch bei 150° C eine ziemlich starke Braunfärbung aufwies, wurde bei der nachfolgenden Vakuumdestillation nur 1,1 g Rückstand gefunden. Die thermische Beständigkeit des Nitrocyclohexans kann somit bis zu Temperaturen von 150° C als sehr gut bezeichnet werden. Der relativ grosse Anteil der Polynitroverbindungen, wie er bei der Oxydation von Nitrocyclohexan gefunden wird, muss folgedessen aus der Umsetzung mit der Salpetersäure herrühren.

Die gänzlich andersartige Zusammensetzung der Dicarbonsäuren aus dem oxydativen Abbau von Nitrocyclohexan gegenüber derjenigen aus der Nitrierung von Cyclohexan lässt vermuten, dass die Dicarbonsäuren mit geringerer Kohlenstoffatomzahl als Adipinsäure zur Hauptsache durch Oxydation von Nitrocyclohexan entstehen. Zur vollständigen Abklärung dieser Frage muss jedoch noch die Oxydationsbeständigkeit der übrigen Reaktionskomponenten untersucht werden.

2. Dicarbonsäuren

a) Versuche

Die Untersuchungen über die Oxydationsbeständigkeit der Dicarbonsäuren wurden unter möglichst analogen Bedingungen und in der gleichen Apparatur durchgeführt wie die Nitrierung von Cyclohexan und die Oxydation von Nitrocyclohexan. Da die Adipinsäure in Salpetersäure relativ wenig löslich ist, musste mit einem erheblichen Ueberschuss an Salpetersäure gearbeitet werden. Dies dürfte jedoch gut den wirklichen Verhältnissen bei der Nitrierung entsprechen, da ja auch dort die Menge der Dicarbonsäuren gegenüber der Salpetersäure relativ klein ist. Auch bei den vorliegenden Versuchen beschränkte man sich darauf, die Oxydationsbeständigkeit der Dicarbonsäuren in Abhängigkeit der Reaktionsdauer zwischen 15 und 120 Minuten zu bestimmen. Die zu untersuchende Dicarbonsäure und die entsprechende Menge Salpetersäure wurden zusammen in den Autoklaven gegeben. Durch Aufdrücken von Stickstoff wurde der gewünschte Druck eingestellt und dann innerhalb 3 - 4 Minuten auf die Reaktionstemperatur aufgeheizt. Die Reaktionsdauer und die Menge der entstehenden Gase wurden vom Moment des Erreichens der Reaktionstemperatur an gemessen. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches bestimmte man die nicht umgesetzte Salpetersäure durch Titration. Der gewichtsmässige Anteil der Dicarbonsäuren ergab sich durch Eindampfen der Reaktionslösung bei 11 mm Hg. Die Zusammensetzung der Dicarbonsäuren wurde in üblicher Weise durch Gaschromatographie der Dimethylester ermittelt. Die Reinheit der zu den Untersuchungen verwendeten Dicarbonsäuren wurde ebenfalls gaschromatographisch überprüft.

Tabelle 35 Reinheit der Dicarbonsäuren

Dicarbonsäure		Adipin- säure	Glutar- säure	Bernstein- säure	Malon- säure	Oxal- säure
Zusammensetzung						
Adipinsäure	Mol%	99,0	-	-	-	-
Glutarsäure	Mol%	0,03	99,5	-	-	-
Bernsteinsäure	Mol%	0,07	0,1	98,3	-	-
Malonsäure	Mol%	-	-	0,2	85,1	-
Oxalsäure	Mol%	0,9	0,4	1,5	14,9*	99,5**

- *) Die Verunreinigungen der Malonsäure bestehen zu ca. 8% aus Oxalsäure. Die restlichen 7% entfallen auf eine weitere Substanz, die im Gaschromatogramm nicht identifiziert werden konnte.
- ***) Aus dem Gaschromatogramm ergaben sich bei der Oxalsäure keine Verunreinigungen. Die Reinheit wurde daher durch Titration mit Kaliumpermanganat bestimmt.

b) Ergebnisse

Tabelle 36 Oxydationsbeständigkeit von Adipinsäure in Abhängigkeit der Reaktionsdauer

Salpetersäure : 1000 g, 834 cm³, 33%-ig (5,27 Mole)
 Adipinsäure : 20 g, (0,137 Mole)
 Temperatur : 120°C
 Druck : 15 atü
 Molverhältnis : Adipinsäure/Salpetersäure = 1 : 38

Versuch	No.	1	2	3	4	5
Reaktionsdauer	Minuten	15	30	60	90	120
Umsatz an Salpetersäure	%	1,5	1,0	1,2	0,6	0,6
Reaktionsprodukte	g	18,8	18,7	19,5	19,8	20,8
Gasmenge	lt	0,3	0,4	0,2	0,5	0,2
Zusammensetzung der Reaktionsprodukte						
Adipinsäure	Mol%	98,4	99,2	98,9	98,1	98,8
Glutarsäure	Mol%	0,5	0,05	0,05	0,14	0,07
Bernsteinsäure	Mol%	0,6	0,13	0,18	0,34	0,22
Malonsäure	Mol%	-	-	-	-	-
Oxalsäure	Mol%	0,5	0,55	0,82	1,35	0,87

Der Umsatz an Salpetersäure, die Menge der zurückgewonnenen Produkte, sowie die Zusammensetzung der Dicarbonsäuren zeigen, dass die Adipinsäure unter den Nitrierungsbedingungen durch die Salpetersäure nicht angegriffen wird. Sie muss somit als Quelle für die Dicarbonsäuren mit geringerer Kohlenstoffatomzahl ausgeschlossen werden.

Tabelle 37 Oxydationsbeständigkeit von Glutarsäure in Abhängigkeit der Reaktionsdauer

Salpetersäure : 1000 g, 834 cm³, 33%-ig (5,24 Mole)
 Glutarsäure : 20 g, (0,151 Mole)
 Temperatur : 120°C
 Druck : 15 atü
 Molverhältnis : Glutarsäure/Salpetersäure = 1 : 35

Versuch	No.	1	2	3	4	5
Reaktionsdauer	Minuten	15	30	60	90	120
Umsatz an Salpetersäure	%	1,3	2,3	1,7	2,3	1,9
Reaktionsprodukte	g	20,3	20,7	20,8	21,3	21,3
Gasmenge	lt	0,15	0,15	0,50	0,55	0,80
Zusammensetzung der Reaktionsprodukte						
Glutarsäure	Mol%	95,6	94,9	95,3	92,3	94,2
Bernsteinsäure	Mol%	0,3	0,2	0,3	1,2	0,5
Malonsäure	Mol%	-	-	-	-	-
Oxalsäure	Mol%	3,7	4,4	4,2	6,2	5,0
Substanz X	Mol%	0,4	0,5	0,2	0,2	0,3

Im Gegensatz zu den Versuchen mit der Adipinsäure kann bei der Glutarsäure ein geringer Abbau beobachtet werden. Dies zeigt sich auch an dem etwas höheren Umsatz an Salpetersäure. Als hauptsächlichstes Oxydationsprodukt entsteht Oxalsäure. Daneben kann wiederum die schon bei den Nitrierungsversuchen gefundene Substanz X in kleinen Mengen festgestellt werden. Interessanterweise findet man gewichtsmässig etwas mehr Festprodukte als Glutarsäure zugegeben wurde. Es könnte dies darauf beruhen, dass als Zwischenprodukte nitrierte Dicarbonsäuren auftreten würden. Es gelang jedoch nicht, solche Verbindungen zu isolieren. Die Glutarsäure ist aber gegenüber der Salpetersäure noch in solchem Masse beständig, dass sich aus ihrem Abbau keine nennenswerte Verschiebung in der Zusammensetzung der Dicarbonsäuren bei der Nitrierung von Cyclohexan oder der Oxydation von Nitrocyclohexan ergeben kann.

Tabelle 38 Oxydationsbeständigkeit von Bernsteinsäure in Abhängigkeit der Reaktionsdauer

Salpetersäure : 1000 g, 834 cm³, 33%-ig (5,26 Mole)
 Bernsteinsäure: 20 g, (0,169 Mole)
 Temperatur : 120°C
 Druck : 15 atü
 Molverhältnis : Bernsteinsäure/Salpetersäure = 1 : 31

Versuch	No.	1	2	3	4	5
Reaktionsdauer	Minuten	15	30	60	90	120
Umsatz an Salpetersäure	%	1,1	1,3	2,3	2,3	2,7
Reaktionsprodukte	g	20,8	21,3	20,8	20,8	21,8
Gasmenge	lt	0,3	0,2	0,5	1,2	1,0
Zusammensetzung der Reaktionsprodukte						
Bernsteinsäure	Mol%	92,4	92,6	95,4	94,0	94,3
Malonsäure	Mol%	-	-	-	0,3	0,2
Oxalsäure	Mol%	7,1	7,1	4,3	5,3	5,2
Substanz X	Mol%	0,5	0,3	0,3	0,4	0,3

Die Bernsteinsäure wird in ungefähr gleichem Masse durch die Salpetersäure angegriffen wie die Glutarsäure. Als Abbauprodukt wird wiederum zur Hauptsache Oxalsäure gefunden. Es ergibt sich aber auch hier praktisch keine Abhängigkeit von der Reaktionsdauer. Die unterschiedlichen Mengen der Bernsteinsäure bei der Nitrierung von Cyclohexan und der Oxydation von Nitrocyclohexan können somit nicht vom oxydativen Abbau der Bernsteinsäure herrühren.

Tabelle 39 Oxydationsbeständigkeit von Malonsäure in Abhängigkeit der Reaktionsdauer

Salpetersäure : 1000 g, 834 cm³, 33%-ig (5,24 Mole)
 Malonsäure : 20 g, (0,192 Mole)
 Temperatur : 120°C
 Druck : 15 atü
 Molverhältnis : Malonsäure/Salpetersäure = 1 : 27

Versuch	No.	1	2	3	4	5
Reaktionsdauer	Minuten	15	30	60	90	120
Umsatz an Salpetersäure	%	6,9	6,1	6,1	6,5	6,9
Reaktionsprodukte	g	0,65	0,64	0,98	0,64	0,98
Gasmenge	lt	0,95	2,60	3,05	3,70	4,80

Tabelle 40 Oxydationsbeständigkeit von Oxalsäure in Abhängigkeit der Reaktionsdauer

Salpetersäure : 1000 g, 834 cm³, 33%-ig (5,24 Mole)
 Oxalsäure : 20 g, (0,222 Mole)
 Temperatur : 120°C
 Druck : 15 atü
 Molverhältnis : Oxalsäure/Salpetersäure = 1 : 24

Versuch	No.	1	2	3	4	5
Reaktionsdauer	Minuten	15	30	60	90	120
Umsatz an Salpetersäure	%	1,7	1,9	3,0	1,7	2,7
Reaktionsprodukte	g	6,5	3,5	3,0	2,5	3,0
Gasmenge	lt	3,7	11,0	10,9	12,4	11,5

Die Malonsäure ist gegenüber der Salpetersäure sehr unbeständig. Die Tatsache, dass die Menge der isolierten Festprodukte und der Umsatz an Salpetersäure nicht von der Reaktionsdauer abhängig sind, lässt den Schluss zu, dass der Abbau der Malonsäure sehr rasch vor sich geht und zur Hauptsache bereits während der Aufheizperiode erfolgt. Dies zeigte sich auch daran, dass die Temperatur beim Aufheizen sprunghaft von 70 auf 85°C anstieg, und sich gleichzeitig der Druck um ca. 1 ata erhöhte. Aus diesem Grund dürften auch die Angaben der entwickelten Gasmengen ungenau sein. Sie beziehen sich nur auf dasjenige Gas, welches nach Erreichen der Reaktionstemperatur freigesetzt wurde. Die bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erhaltenen Festprodukte bestanden aus geringen Mengen eines braunen Harzes, das sich nicht verestern liess. Das Fehlen der Malonsäure in den Dicarbonsäuregemischen aus der Nitrierung von Cyclohexan und der Oxydation von Nitrocyclohexan ist somit darauf zurückzuführen, dass die Malonsäure durch die Salpetersäure sehr rasch und quantitativ abgebaut wird. Bei der Oxalsäure bestanden die Reaktionsprodukte mit Ausnahme des Versuches bei einer Reaktionsdauer von 15 Minuten ebenfalls nur noch aus Harzen, deren Zusammensetzung sich im Gaschromatographen nicht untersuchen liess. Es zeigt sich somit, dass die Oxalsäure, wenn auch nicht im gleichen Ausmasse wie die Malonsäure, gegenüber Salpetersäure ebenfalls sehr unbeständig ist. Hieraus erklärt sich auch, dass die Oxalsäure in den Dicarbonsäuregemischen nur in geringen Mengen gefunden wird.

Die Oxydationsbeständigkeit der Dicarbonsäuren aus der Nitrierung von Cyclohexan gegenüber Salpetersäure ist unterschiedlich. Adipin-, Glutar- und Bernsteinsäure sind bei den Nitrierungsbedingungen sehr beständig und werden nur in geringem

Masse zu Dicarbonsäuren mit einem niedrigeren Molekulargewicht, vornehmlich Oxalsäure, abgebaut. Demgegenüber ist die Malonsäure ausserordentlich unbeständig. Sie wird durch die Salpetersäure sehr rasch und quantitativ zerstört, und damit erklärt sich auch ihr Fehlen unter den Reaktionsprodukten der Nitrierung. Die Oxalsäure ist etwas resistenter, sie wird jedoch, vor allem bei längerer Einwirkung von Salpetersäure ebenfalls fast vollständig abgebaut. Die relativ grossen Gas-mengen, welche bei der Oxydation von Malon- und Oxalsäure entstehen, lassen darauf schliessen, dass auch die Abgase bei der Nitrierung zu einem grossen Teil aus dieser Reaktion herrühren.

3. Cyclohexylnitrit und Cyclohexylnitrat

a) Herstellung von Cyclohexylnitrit

Die Herstellung von Cyclohexylnitrit erfolgte in Anlehnung an die von Titov (3) beschriebene Methode. 60 g Natriumnitrit wurden in 100 cm³ Wasser gelöst und zusammen mit 80 g Cyclohexanol (0,8 Mole) auf 0°C abgekühlt. Unter starkem Rühren wurden nun 70 cm³ 36%-ige Salzsäure mit solcher Geschwindigkeit zutropfen gelassen, dass die Reaktionstemperatur nicht über 2°C anstieg. Nach dem Abtrennen der öligen Schicht wurde die wässrige Phase zweimal mit Cyclohexan ausgeschüttelt. Durch Vakuumdestillation des organischen Reaktionsproduktes bei 40 mm Hg erhielt man 93 g (0,78 Mole) Cyclohexylnitrit, was einer Ausbeute von 93% entsprach. Sdp.: Gef. 52 - 53°C/40mm Hg, Lit. 54°C/40mm Hg; n_D^{20} : Gef. 1,4344, Lit. 1,4349.

Das Cyclohexylnitrit ist von hellgelber Farbe. Die Verbindung ist relativ instabil; bei Zimmertemperatur tritt nach 2 - 3 Tagen eine Farbänderung nach grün ein, und gleichzeitig beginnen sich Kristalle von Adipinsäure auszuscheiden.

b) Herstellung von Cyclohexylnitrat

Die Herstellung von Cyclohexylnitrat erfolgte durch Umsetzung von Cyclohexanol mit Nitriersäure (61). In ein Gemisch von 170 g 65%-iger Salpetersäure und 150 g 93%-iger Schwefelsäure wurde bei -5 bis -10°C eine Lösung von 30 g (0,3 Mole) Cyclohexanol in 45 cm³ Tetrachlorkohlenstoff zugetropft. Nach Beendigung der Reaktion wurde die organische Phase abgetrennt, zuerst mit Wasser, dann mit Sodalösung und nochmals mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und anschliessend bei 40 mm Hg fraktioniert. Das Abtrennen des Nitrates muss ebenfalls bei -5 bis -10°C durchgeführt werden, da es sich bei Temperaturen oberhalb 0°C unter der Einwirkung der Nitriersäure spontan zersetzt. Es resultierten 27,5 g (0,19 Mole) reines Cyclohexylnitrat, was einer Ausbeute von 63,7% entsprach.

Sdp.: Gef. 94 - 95°C/40 mm Hg, Lit. 95 - 96°C/40 mm Hg; n_D^{20} : Gef. 1,4556, Lit. 1,4562.

c) Versuche

aa) Oxydation von Cyclohexylnitrit mit Salpetersäure

12,9 g (0,1 Mole) Cyclohexylnitrit wurden innerhalb 10 Minuten bei 50 - 55°C unter starkem Rühren in 80 cm³ 33%-ige Salpetersäure (0,5 Mole) eingetroppt. Nachdem weitere fünf Minuten gerührt worden war, konnte mit α -Naphthylamin und Sulfanilsäure kein Cyclohexylnitrit mehr nachgewiesen werden. Das Reaktionsgemisch wurde nun unter Vakuum bei 11 mm Hg eingedampft, und der Rückstand unter Hochvakuum getrocknet. Es resultierten 13,6 g weisse Kristalle. Diese Dicarbonsäuren wurden mit Diazomethan verestert und gaschromatographisch analysiert. Es wurde folgende Zusammensetzung gefunden:

Adipinsäure	67,2 Mol%
Glutarsäure	14,3 Mol%
Bernsteinsäure	14,1 Mol%
Malonsäure	Spuren
Oxalsäure	4,4 Mol%

Das mittlere Molekulargewicht dieses Dicarbonsäuregemisches errechnet sich zu 137,5 und damit ergibt sich eine Ausbeute an Dicarbonsäuren von 98,9%.

Cyclohexylnitrat konnte im Reaktionsgemisch nicht nachgewiesen werden. Es muss somit angenommen werden, dass das unter den Reaktionsprodukten der Nitrierung von Cyclohexan gefundene Cyclohexylnitrat nicht durch Oxydation von Cyclohexylnitrit, sondern durch Veresterung von Cyclohexanol mit Salpetersäure entsteht.

bb) Oxydation von Cyclohexylnitrat mit Salpetersäure

Um eine Vergleichsbasis zu dem Versuch mit Cyclohexylnitrit zu besitzen, wurde die Oxydation von Cyclohexylnitrat anfänglich unter denselben Bedingungen durchgeführt wie diejenige des Cyclohexylnitrits. Zu diesem Zwecke wurden 20 g Cyclohexylnitrat (0,138 Mole) innerhalb 5 Minuten bei 50° C unter starkem Rühren in 220 cm³ 33%-ige Salpetersäure eintropfen gelassen. Ein sichtbares Eintreten der Reaktion konnte nicht beobachtet werden. Anschliessend wurde noch während 60 Minuten weitergerührt. Sodann wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt und die organische Schicht abgetrennt. Durch Destillation bei 11 mm Hg wurde die Menge des nicht umgesetzten Cyclohexylnitrats bestimmt. Diese betrug 17,3 g. Somit wurden, inklusiv der Verluste beim Aufarbeiten, 2,7 g Cyclohexylnitrat, (13,5%), umgesetzt. Der Umsatz an Salpetersäure ergab sich durch Titration der wässrigen Phase. Er betrug 2,2%. Als Trockenrückstand der wässrigen Phase resultierten nur 0,3 g eines braunen Harzes, welches sich mit Diazomethan nicht verestern liess. Es steht somit fest, dass Cyclohexylnitrat unter denselben Bedingungen wie bei der Oxydation des Cyclohexylnitrits durch die Salpetersäure nicht angegriffen wird. Aus diesem Grund wurde im folgenden die Beständigkeit von Cyclohexylnitrat gegenüber Salpetersäure in Funktion der Reaktionstemperatur untersucht. Das Vorgehen bei den Versuchen, die Apparatur, sowie die Aufarbeitungsmethode waren dieselben wie bei der Oxydation von Nitrocyclohexan. In Tabelle 41 sind die gefundenen Resultate zusammengestellt.

Tabelle 41 Oxydativer Abbau von Cyclohexylnitrat mit Salpetersäure in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur

Salpetersäure : 592 g, 493 cm³, 33%-ig (3,105 Mole)
 Cyclohexylnitrat : 30 g, (0,207 Mole)
 Reaktionsdauer : 60 Minuten
 Druck : 15 atü
 Molverhältnis : Cyclohexylnitrat/Salpetersäure = 1:15

Versuch	No.	1	2	3	4
Temperatur	°C	90	100	110	120
Umsatz an Cyclohexylnitrat	%	55,1	78,3	87,9	97,6
Umsatz an Salpetersäure	%	6,7	14,3	27,3	37,3
Dicarbonsäuren	g	11,5	16,1	21,5	26,9
Zusammensetzung der Dicarbonsäuren					
Adipinsäure	Mol%	46,4	54,2	53,2	47,5
Glutarsäure	Mol%	23,9	19,9	22,1	19,2
Bernsteinsäure	Mol%	18,6	22,9	22,2	31,2
Malonsäure	Mol%	-	-	-	-

Cyclohexylnitrat ist gegenüber Salpetersäure bedeutend beständiger als Cyclohexylnitrit. Letzteres wird bereits bei 50°C durch 33%-ige Salpetersäure quantitativ zu Dicarbonsäuren oxydiert, wobei zu fast 70% Adipinsäure entsteht. Demgegenüber wird Cyclohexylnitrat unter denselben Bedingungen praktisch nicht angegriffen. Erst bei höheren Temperaturen tritt ebenfalls eine oxydative Spaltung in Dicarbonsäuren ein. So beträgt der Umsatz an Cyclohexylnitrat bei 90°C ungefähr 50%. Wird die Reaktion bei 120°C durchgeführt, also unter den Bedingungen der Nitrierung von Cyclohexan, so wird Cyclohexylnitrat ebenfalls fast vollständig zerstört. Als Reaktionsprodukt wird wiederum ein Gemisch von Dicarbonsäuren erhalten. Der Anteil der Adipinsäure ist aber etwas kleiner und beträgt ca. 50%.

4. Folgerungen aus den Oxydationsversuchen

Ein Vergleich der oxydativen Beständigkeit der Reaktionsprodukte aus der Nitrierung von Cyclohexan zeigt, dass diese in der Reihenfolge Cyclohexylnitrit, Cyclohexylnitrat, Nitrocyclohexan zunimmt. Cyclohexanol dürfte nach den in der Literatur gefundenen Angaben (37, 38) zwischen dem Cyclohexylnitrit und dem Cyclohexylnitrat liegen. Als hauptsächlichstes Reaktionsprodukt wird bei allen Oxydationsversuchen ein Gemisch von Dicarbonsäuren gefunden. In der nachfolgenden Tabelle

sind die Zusammensetzungen der Dicarbonsäuren aus den verschiedenen Oxydationsversuchen zusammengestellt. Als Vergleich ist auch die Zusammensetzung der Dicarbonsäuren aufgeführt, wie sie sich bei der Nitrierung von Cyclohexan ergab.

Tabelle 42 Zusammensetzung der Dicarbonsäuren aus den Oxydationsversuchen

Oxydierte Verbindung	Zusammensetzung der Dicarbonsäuren			
	Adipin- säure Mol%	Glutar- säure Mol%	Bernstein- säure Mol%	Oxal- säure Mol%
Cyclohexylnitrit	67	14	14	5
Cyclohexanol *	60-70	20	15	5
Cyclohexylnitrat	48	19	31	2
Nitrocyclohexan	17	23	52	5
Nitrierung von Cyclohexan	54	19	20	7

*) Literaturwert (38)

Da nun aber Adipin-, Glutar- und Bernsteinsäure durch die Salpetersäure bei den gewählten Oxydationsbedingungen nicht weiter abgebaut werden, muss die unterschiedliche Zusammensetzung der obigen Dicarbonsäuregemische durch den Mechanismus der Salpetersäureoxydation bedingt sein. Interessant ist, dass der Anteil der Adipinsäure abnimmt, je beständiger die Verbindungen gegenüber Salpetersäure sind. Es dürfte dies eine Folge der unterschiedlichen Stabilität der funktionellen Gruppe am Cyclohexanring sein. Bietet diese einen guten Angriffspunkt zur Oxydation, so tritt die Ringspaltung vornehmlich an dieser Stelle auf, und es entsteht hauptsächlich Adipinsäure. Ist hingegen die funktionelle Gruppe relativ beständig, so erfolgt leichter eine zusätzliche Nitrierung der Cyclohexan-Derivate, und die entstehenden Nitroverbindungen zerfallen in kleinere Bruchstücke. Die Tatsache, dass vor allem der Anteil der Bernsteinsäure grösser wird, weist darauf hin, dass diese sekundäre Nitrierung in β -Stellung zu den bereits vorhandenen Substituenten erfolgt. Ueber den Reaktionsmechanismus dieser Oxydation können keine eindeutigen Aussagen gemacht werden, da es nicht gelang, irgendwelche Zwischenprodukte zu erfassen. Das Vorhandensein erheblicher Mengen von Stickoxydul in den Abgasen der Nitrierung lassen den von Lindsay (35)^{*)} und Godt (36)^{*)} formulierten Abbaumechanismus als wahrscheinlich erscheinen.

*) s. Abschnitt I. 5

Dagegen ergeben sich aus den durchgeführten Untersuchungen einige allgemeine Hinweise über den Verlauf der Umsetzung von Cyclohexan mit Salpetersäure: Auch unter günstigsten Reaktionsbedingungen wird offenbar der optimale Wert bezüglich der Ausbeute an Nitrocyclohexan durch die statistische Gesetzmässigkeit der Anlagerung der Stickstoffdioxid-Radikale bestimmt. Letztere können sowohl als Nitrit- wie auch als Nitro-Gruppe in den Cyclohexanring eintreten. Cyclohexylnitrit wird entweder direkt zu Dicarbonsäuren oxydiert, oder es entsteht durch dessen Verseifung Cyclohexanol. Dieses wiederum kann mit Salpetersäure zu Cyclohexylnitrat verestert werden. Die direkte Oxydation von Cyclohexylnitrit zu Cyclohexylnitrat kann ausgeschlossen werden, da es bei der Umsetzung von Cyclohexylnitrit mit Salpetersäure nicht gelang, Cyclohexylnitrat auch nur in Spuren nachzuweisen. Cyclohexylnitrit, Cyclohexanol und Cyclohexylnitrat sind relativ instabil und werden rasch und quantitativ durch die Salpetersäure zu Dicarbonsäuren oxydiert. Deren Menge gibt somit angenähert ein Mass für den Anteil des ursprünglich gebildeten Cyclohexylnitrits. Auch Nitrocyclohexan unterliegt, wenn auch in bedeutend geringerem Ausmasse, einer sekundären Oxydation. Hierbei ist vor allem nachteilig, dass nur sehr wenig Adipinsäure entsteht. Werden somit bei der Nitrierung von Cyclohexan optimale Ausbeuten, sowohl an Nitrocyclohexan, wie auch an Adipinsäure angestrebt, so muss dafür gesorgt werden, dass möglichst wenig Nitrocyclohexan weiteroxydiert wird. Dies kann einerseits dadurch erreicht werden, dass die Nitrierung bei nicht allzu energischen Reaktionsbedingungen durchgeführt wird. Andererseits sollte das einmal entstandene Nitrocyclohexan möglichst rasch aus der Reaktionszone entfernt werden. Zu diesem Zweck muss unter einem Druck von 10 - 15 atü, mit einem Ueberschuss an Cyclohexan, bei Temperaturen von 130 - 150^o C und mit 50 - 60%-iger Salpetersäure gearbeitet werden. Es ist auf diese Weise möglich, die Reaktionsdauer stark zu verkürzen, und die Umsetzung verläuft vornehmlich in Richtung der Nitrierung.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Umsetzung von Cyclohexan mit Salpetersäure wurde im heterogenen System bei erhöhtem Druck und Temperaturen von 60 bis 150°C studiert.

1. Die Anwendung eines minimalen Druckes von 10 bis 15 atü ist einerseits nötig, um die Reaktionskomponenten bei den herrschenden Temperaturen flüssig zu halten. Andererseits bewirkt der Druck eine erhöhte Löslichkeit des Stickstoffdioxyds im Kohlenwasserstoff, wodurch sich bis zu einem gewissen Grade eine Reaktionsbeschleunigung ergibt.
2. Der Einfluss der Reaktionsdauer, der Temperatur, der Salpetersäurekonzentration und des molaren Verhältnisses von Cyclohexan zu Salpetersäure wurde bei einem Druck von 15 atü untersucht.
 - a) Sowohl zu kurze, wie auch zu lange Reaktionszeiten begünstigen die Bildung von Dicarbonsäuren. Die geringeren Ausbeuten an Nitrocyclohexan bei zu langer Reaktionsdauer sind eine Folge davon, dass die Nitroverbindungen unter der Einwirkung von Salpetersäure zu Dicarbonsäuren oxydiert werden.
 - b) Die Reaktionsdauer ist jedoch auch stark von der Temperatur und der Konzentration der Salpetersäure abhängig. Höhere Temperaturen und konzentriertere Salpetersäure erlauben es, auch bei kürzerer Reaktionsdauer eine Bevorzugung der Nitrierung zu erreichen. Werden optimale Ausbeuten an Nitrocyclohexan angestrebt, so muss im diskontinuierlichen Verfahren bei Temperaturen von 120 bis 140°C mit 30-50%-iger Salpetersäure gearbeitet werden.
 - c) Das Molverhältnis der Edukte ist insofern von Bedeutung, als beim Arbeiten mit einem Ueberschuss an Salpetersäure der Umsatz an Cyclohexan stark zurückgeht, und gleichzeitig Oxydationsvorgänge in den Vordergrund treten. Andererseits kann bei Durchführung der Reaktion mit einem zwei- bis dreifachen Ueberschuss an Cyclohexan die Reaktionsdauer gegenüber den Versuchen mit äquimolaren Mengen der Edukte stark verkürzt werden.
3. Der Zusatz von anorganischen Salzen, wie Natriumnitrat und Natriumsulfat, zum Reaktionsgemisch bewirkt keine nennenswerte Beeinflussung des Reaktionsverlaufes.
4. Als hauptsächlichste Reaktionsprodukte wurden Nitroverbindungen sowie ein Gemisch von Dicarbonsäuren erhalten.

- a) Die Nitroverbindungen bestehen zu ca. 80 % aus Nitrocyclohexan. Daneben werden Cyclohexylnitrit, Cyclohexanol, Cyclohexylnitrat und höhernitrierte Produkte gefunden.
 - b) Die Dicarbonsäuren setzen sich aus ca. 50 % Adipinsäure, je ca. 20 % Glutar- und Bernsteinsäure und Oxalsäure zusammen. Die Malonsäure fehlt gänzlich oder kann nur in Spuren nachgewiesen werden.
 - c) Die Abgase der Nitrierung enthalten Stickstoff, Kohlendioxyd, Stickoxydul und Stickstoffmonoxyd, neben geringen Mengen Stickstoffdioxyd.
5. Die Untersuchung der oxydativen Beständigkeit der Reaktionsprodukte gegenüber Salpetersäure ergab Hinweise über die Herkunft der Dicarbonsäuren und über den Verlauf der Nitrierungsreaktion.
- a) Cyclohexylnitrit, Cyclohexanol und Cyclohexylnitrat werden rasch und quantitativ zu Dicarbonsäuren abgebaut. Dabei entsteht vornehmlich Adipinsäure.
 - b) Nitrocyclohexan wird, wenn auch in bedeutend geringerem Ausmasse, durch die Salpetersäure ebenfalls oxydiert. Als hauptsächlichstes Reaktionsprodukt wird in diesem Fall Bernsteinsäure gefunden.
 - c) Adipin-, Glutar- und Bernsteinsäure sind gegenüber der Einwirkung von Salpetersäure sehr beständig, währenddem Oxal- und vor allem Malonsäure durch die Salpetersäure rasch und vollständig zu Kohlendioxyd und Wasser oxydiert werden.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1) Markovnikov V.V. Liebigs Ann.Chem. 302, 15 (1898)
- 2) Nametkin S. J. russ. phys. chem. Ges. 40, 184, 1570 (1907)
J. russ. phys. chem. Ges. 41, 145 (1908)
cit. Chem. Zbl. II, 597 (1908) Chem. Zbl. I
749, 1760 (1909)
- 3) Titov A.I. J. allgem. Chem. 23, 238 (1953) (russ.)
cit. Chem. Zbl. 6456 (1954)
- 4) Ellingboe E.K. USP 2 228 261 (1940) Du Pont
- 5) Deutsche Hydrierwerke Belg. P. 445 813 (1942)
- 6) Cavanaugh R.M. USP 2 343 534 (1944) Du Pont
- 7) Doumani F.T. USP 2 459 690 (1949) Union Oil Corp. of Calif.
- 8) Welz H. DBP 842 042 (1952) Bayer AG
- 9) O'Hara J.B. USP 2 789 136 (1957) Olin Mathieson Chem. Corp.
- 10) Wichterle O. Chem. Lysti 48, 87 (1954) (polnisch)
cit. Chem. Abstr. 51, 1597g (1957)
- 11) Grundmann C. Angew. Chem. 62, 556 (1950)
- 12) Quilico A. Chimica e industria 30, 135 (1948)
- 13) Bachmann G.B. J. org. Chemistry 21, 655 (1956)
- 14) Yasui E. Kōgyō Kagaku Zasshi 60, 56 (1957) (japanisch)
cit. Chem. Abstr. 53, 4163g (1959)
- 15) Schorigin P. Ber. deutsch. chem. Ges. 67, 1362 (1934)
- 16) Doumani F.T. USP 2 465 984 (1949) Union Oil Corp. of Calif.
- 17) Titov A.I. Ber. Akad. Wiss. U.d.S.S.R. 81, 1085 (1951)
cit. Chem. Zbl. 7160 (1954)
- 18) B. A. S. F. DBP 864 991 (1953)
- 19) Geiseler G. Angew. Chem. 67, 270 (1955)
- 20) Hoot W.F. Ind. Eng. Chem. 47, 782 (1955)
- 21) Nametkin S. J. russ. phys. chem. Ges. 42, 581 (1910)
cit. Chem. Zbl. II, 1376 (1910)
- 22) Hopkins M.B. USP 1 588 027 (1922) Standard Oil Dev. Co.
- 23) Welz H. DBP 922 649 (1955) Bayer AG
- 24) Bayer AG Brit. P. 732 405 (1955)
- 25) Gray P. Trans. Farad. Soc. 51, 1367 (1955)
- 26) Baughan E. Trans. Farad. Soc. 37, 377 (1941)
- 27) Tedder J.M. Quart. Rev. 14, 336 (1960)
- 28) Asinger F. Ber. deutsch. chem. Ges. 75, 672 (1942)
- 29) Asinger F. Angew. Chem. 56, 323 (1943)
Ber. deutsch. chem. Ges. 77, 73 (1944)

- 30) Rout A.E. Trans. Fard. Soc. 42, 281 (1946)
- 31) Meyer V. Ber. deutsch. chem. Ges. 8, 219 (1875)
- 32) Nenitzescu C. Bull. Soc. chim. Romania 14, 53 (1932)
cit. Chem. Zbl. I, 1114 (1933)
- 33) Lippincot S.B. Ind. Eng. Chem. 31, 119 (1939)
- 34) Nef J. Liebigs Ann. Chem. 280, 263 (1894)
- 35) Lindsay A. Conference on Oxydation Processes (1954)
Amsterdam
- 36) Godt H.C. J. Amer. chem. Soc. 78, 1461 (1956)
- 37) Toivonen H. Suomen Kemistilehti 30A, 130 (1957)
- 38) Silbermann J. J. angew. Chem. 29, 621 (1956) (russ)
- 39) Hass H. J. Amer. chem. Soc. 76, 2692 (1954)
- 40) Konovalov M.I. Zh. russk. khim. obshch. 31, 255 (1899)
cit. Chem. Zbl. I, 1239 (1899)
- 41) Konovalov M.I. Zh. russk. khim. obshch. 25, 389 (1893)
cit. Chem. Zbl. II, 859 (1893)
- 42) Titov A.I. Zh. khim. obshch. 16, 11, 1897 (1946)
cit. Chem. Abstr. 41, 6526 (1947)
- 43) Ellingboe E.K. USP 2 228 261 (1941) Du Pont
- 44) Richardson A. J. chem. Soc. 51, 397 (1887)
- 45) Beilstein F. Ber. deutsch. chem. Ges. 13, 2028 (1880)
- 46) Titov A.I. Collected Papers on General Chemistry 1, 247
(1953)
- 47) Bachmann G.B. J. org. Chem. 17, 906 (1952)
- 48) Bachmann G.B. Ind. Eng. Chem. 46, 4, 713 (1954)
- 49) Hodge E.B. USP 2 236 905/906 (1940) Commercial Solvents
Corp.
- 50) Kornblum N. J. Amer. chem. Soc. 73, 4042 (1951)
- 51) Markovnikov V.V. Ber. deutsch. chem. Ges. 26, 3089 (1893)
- 52) Derlon H. Ber. deutsch. chem. Ges. 31, 1959 (1898)
- 53) Haslam J. Analyst 75, 190, 688 (1950)
- 54) Ganter F. Ber. deutsch. chem. Ges. 14, 1550 (1881)
- 55) Rennkamp F. Z. physiol. Chem. 260, 276 (1939)
- 56) Marvel C.S. J. Amer. chem. Soc. 72, 2642 (1950)
- 57) Higuchi H. Anal. Chem. 24, 491 (1952)
- 58) Kalle H. Z. physiol. Chem. 297, 19 (1954)
- 59) Johnson C. Anal. Chem. 24, 1572 (1952)
- 60) Belg. Patent 445 813 (1942)

- 61) B. A. S. F. Brit. P. 801 737 (1958)
- 62) Feigl F. Tüpfelreaktionen, Akad. Verlagsgesellschaft
Leipzig (1938)
- 63) Hardegger E. Einführung in das org. chem. Praktikum
VCS -Verlag, Zürich (1957)
- 64) Forsythe N.R. J. Amer. chem. Soc. 64, 53 (1942)
- 65) Hass, H.B. Ind.Eng.Chem. 39, 817 (1947)

LEBENS LAUF

Am 21. März 1934 wurde ich in Uster als Bürger von Hemberg (SG) geboren. Nach Beendigung der Primar- und Sekundarschule besuchte ich die Kantonale Oberrealschule in Zürich, wo ich 1953 die Maturitätsprüfung Typus C ablegte. Im Herbst des gleichen Jahres begann ich das Chemiestudium an der Eidgenössischen Technischen Hochschule, welches ich nach mehrmaligen Unterbrüchen durch Militärdienst im April 1959 mit dem Diplom als Ingenieur-Chemiker abschloss. Unter der Leitung von Herrn Professor Dr. A. Guyer führte ich anschliessend die vorliegende Promotionsarbeit aus und war seit dem Sommersemester 1960 am Technisch-chemischen Laboratorium als Assistent tätig.

Zürich im Februar 1962

Hansueli Reich