

14924

- 2 -

oder durch Hydrierung von Braun- oder Steinkohle oder aus aromatenfreien oder von Aromaten weitgehend befreiten Erdölen. Die günstigsten Temperaturen sind je nach der Natur der Ausgangsstoffe verschieden hoch; sie lassen sich durch Vorversuche leicht ermitteln. Im allgemeinen arbeitet man bei 120-250°, insbesondere bei 170-220°. Den Druck stellt man zweckmässig so ein, dass die Umsetzungsteilnehmer in homogener flüssiger Phase vorliegen. Hierzu sind je nach den Dampfdrücken der Ausgangsstoffe und den verwendeten Temperaturen Drucke zwischen etwa 10 und 100 Atmosphären erforderlich.

Es ist vorteilhaft, den Kohlenwasserstoff im Überschuss anzuwenden, weil man dabei vorzugsweise Mononitroverbindungen erhält. Die Nitrierung erfolgt in verhältnismässig kurzer Zeit. Man kann das Verfahren leicht kontinuierlich gestalten, indem man z.B. das flüssige Gemisch der Umsetzungsteilnehmer aus einem erhöht angeordneten druckfesten Vorratsgefäss durch eine von aussen auf die Nitrierungstemperatur geheizte Rohrschlange fliessen lässt, wobei man die Durchlaufgeschwindigkeit zweckmässig so regelt, dass das Stickstofftetroxyd vollständig verbraucht wird, aber noch keine störenden Nebenreaktionen erfolgen. Die günstigste Verweilzeit des Nitriergemisches im Reaktionsraum beträgt im allgemeinen einige Sekunden bis höchstens wenige Minuten.

Bei dieser Arbeitsweise besteht das Reaktionsprodukt überwiegend aus Mononitroprodukten neben überschüssigem Kohlenwasserstoff, Polynitroverbindungen und geringen Mengen Carbonsäuren. Der überschüssige Kohlenwasserstoff kann nach der Abtrennung der Nitroverbindungen und der sauren Nebenprodukte, die in üblicher Weise, z.B. durch Ausschütteln mit Alkalilauge, erfolgen kann, wieder zur Nitrierung verwendet werden. Die Abgase bestehen hauptsächlich aus Stickoxyd neben geringen Mengen Stickoxydul, Stickstoff und Kohlendioxyd.

Beispiel 1.

Ein Gemisch aus 200 Gewichtsteilen Dodekan und 60 Gewichtsteilen Stickstofftetroxyd wird unter einem mit Stickstoff oder Kohlendioxyd erzeugten Druck von etwa 25 Atm. mit einer Belastung von 16 Raumteilen Gemisch je Raumteil Reaktionsraum je Stunde, entsprechend einer Verweilzeit von 3,75 Minuten, durch ein auf 175° erhitztes V2A-Rohr geleitet.

Das schwach gelbliche Reaktionsprodukt wird nach dem Erkalten mit dem halben Raumteil Methanol verdünnt, mit einer Lösung von 60 Gewichtsteilen Kaliumhydroxyd in 150 Gewichtsteilen Wasser etwa 1½ bis 2 Stunden lang verrührt und darauf mit weiteren 300 Gewichts-

teilen Wasser verdünnt. Nach längerem Stehen scheidet sich der nichtumgesetzte Kohlenwasserstoff ab. Nach seiner Abtrennung wird die dunkelrote alkalische Schicht mit Pentan ausgeschüttelt und dann mit Kohlendioxyd gesättigt. Die sich ausscheidenden Nitroprodukte werden abgetrennt und unter vermindertem Druck destilliert. Die carbonatalkalische Lösung wird mit Mineralsäuren angesäuert, wobei sich durch Oxydation entstandene Fettsäuren abscheiden. Die Aufarbeitung ergibt 84 Gewichtsteile Mononitrodekan, 28 Gewichtsteile Dinitrodekan und 2 Gewichtsteile Fettsäuren (Säurezahl 255).

Beispiel 2.

Ein Gemisch aus 200 Gewichtsteilen Tetradekan und 40 Gewichtsteilen Stickstofftetroxyd wird bei 200° und 40 Atm. und einer Belastung von 48 Raumteilen Nitriergemisch je Raumteil Reaktionsraum je Stunde, entsprechend einer Verweilzeit von 1,25 Minuten, unter im übrigen gleichen Bedingungen wie im Beispiel 1 behandelt und dann, wie dort angegeben, aufgearbeitet. Man erhält bei der Aufarbeitung 79 Gewichtsteile Mononitrotetradekan, 11 Gewichtsteile Dinitrotetradekan und 1 Gewichtsteil Fettsäuren (Säurezahl 204).

Beispiel 3.

Ein Gemisch aus 200 Gewichtsteilen Cyclohexan und 40 Gewichtsteilen Stickstofftetroxyd wird bei 175° und 25 Atm. Druck unter einer Belastung von 32 Raumteilen Reaktionsgemisch je Raumteil Reaktionsraum je Stunde, entsprechend einer Verweilzeit von 1,85 Minuten, unter im übrigen gleichen Bedingungen wie im Beispiel 1 behandelt. Das Reaktionsprodukt wird dreimal mit wenig Wasser kräftig geschüttelt. Die wässerigen Auszüge werden eingedampft, wobei ein gelblicher Rückstand hinterbleibt, der aus Adipinsäure besteht.

Die ölige Schicht wird durch Destillation vom nichtumgesetzten Cyclohexan befreit und der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert. Das Destillat besteht aus Nitrocyclohexan, der Rückstand aus höhernitrierten Verbindungen. Insgesamt ergibt die Aufarbeitung 56 Gewichtsteile Nitrocyclohexan, 7 Gewichtsteile Adipinsäure und 5 Gewichtsteile höhernitrierte Verbindungen.

Beispiel 4.

Ein Gemisch aus 200 Gewichtsteilen Cyclohexan und 60 Gewichtsteilen Stickstofftetroxyd wird bei 200° und 40 Atm. Druck unter einer Belastung von 64 Raumteilen Reaktionsgemisch je Raumteil Reaktionsraum und Stunde, entsprechend einer Verweilzeit von 0,94 Minuten, unter im übrigen gleichen Bedingungen wie im Beispiel 1 behandelt und das Reaktionsprodukt in gleicher Weise wie im Beispiel 3 weiterverarbeitet.

14924

- 4 -

Man erhält 69 Gewichtsteile Nitrocyclohexan, 12 Gewichtsteile Adipinsäure und 8 Gewichtsteile höhernitrierte Verbindungen.

Patentansprüche.

1) Verfahren zur Herstellung von aliphatischen und cycloaliphatischen Nitrokohlenwasserstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe bei erhöhter Temperatur und unter erhöhtem Druck mit Stickstofftetroxyd ohne Zusatz von Wasser behandelt.

2) Verfahren gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man unter solchen Bedingungen arbeitet, dass die Reaktion in homogener flüssiger Phase verläuft.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT