

3454-30/5.07-26

Verfahren zur Herstellung von Mono- und Dinitro-
derivaten der Naphthenreihe.

Es wurde gefunden, daß durch genügend lange Einwirkung von Salpetersäure vorzugsweise mit einem Gehalt von 50 bis 70 % HNO_3 auf Naphthene bei Temperaturen um oder oberhalb des Siedepunktes der behandelten Kohlenwasserstoffe Mono- oder Dinitroderivate erhalten werden. Als geeignete Ausgangsstoffe haben sich insbesondere Methylcyclohexan sowie seine Homologen erwiesen. Als Behandlungsdauer kommt vornehmlich eine Zeit von 2 bis 8 Stunden in Frage. Die Umsetzung kann bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck durchgeführt werden. Es hat sich als zweckmäßig herausgestellt, zur Beschleunigung des Umsatzes in das Reaktionsgemisch geringe Mengen eines Katalysators, z.B. Ammoniumvanadat, Eisennitrat oder Chromsäure, zu geben.

Man hat die Möglichkeit, je nach Auswahl des Ausgangsproduktes Mono- oder Polynitroverbindungen zu erhalten. So lieferte das Methylcyclohexan ausschließlich die Dinitroverbindung. Andererseits wurde durch Behandlung des 1,2-Dimethylcyclohexans vorwiegend ein Mononitroprodukt gewonnen, während das 1,4-Produkt ein Dinitroderivat ergab.

Ausführungsbeispiele

1.) 200 ccm Methylcyclohexan wurden in einem V II A-Gefäß mit 200 ccm 83 %iger Salpetersäure 6 Stunden zum Sieden erhitzt. Zu Beginn der Reaktion waren 15 g Eisennitrat hinzugegeben worden. Nach Trennung der Benzin- und Salpetersäurephase kristallisierten beim Abkühlen aus der Benzinphase 12 g praktisch reines Dinitromethylcyclohexan.

2.) 50 ccm 1,2-Dimethylcyclohexan wurden 8 Stunden mit 70 ccm 63 %iger HNO_3 zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen schieden sich aus der abgetrennten Benzinphase 2,7 g der entsprechenden Mononitroverbindung aus.

In beiden Fällen kann die anfallende Salpetersäure nach Aufkonzentration mit Nitrose, die aus dem Verfahren stammen kann, von neuem verwandt werden, so daß eine praktisch restlose Nutzbarmachung der in den Prozeß eingeführten Salpetersäure möglich ist.

Patentansprüche

1.) Verfahren zur Herstellung von Mono- und Dinitroderivaten der Naphthenreihe, vorzugsweise des Methylcyclohexans und seiner Homologen, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t daß man die entsprechenden Naphthene mit Salpetersäure vorwiegend mit einem Gehalt von 50 bis 70 % HNO_3 gegebenenfalls unter Druck und/oder Anwendung von Kontakten bei Temperaturen um oder oberhalb des Siedepunktes der behandelten Naphthene längere Zeit beispielsweise 2 bis 8 Stunden, erhitzt.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die im Prozeß anfallende Restsalpetersäure durch Einleiten von Nitrose, die aus dem Verfahren stammen kann, wieder aufkonzentriert und von neuem verwandt wird