

B.T. n

Verfahren zur Herstellung von Nitroverbindungen der Paraffinkohlenwasserstoffe

Es ist bekannt, dass Paraffinkohlenwasserstoffe der Nitrierung einen ausserordentlichen Widerstand entgegensetzen. So gelingt die Herstellung von Nitroverbindungen des Äthans, Propanes und Butans in befriedigendem Masse nur mit Anwendung von NO_2 bei hohen Temperaturen und Vakuum. Setzt man dagegen wesentlich höher molekulare Paraffinkohlenwasserstoffe, wie Decan, Undecan, Dodecan usw., zur Nitrierung ein, so ist dieses Verfahren nicht anwendbar. Man arbeitet hier bei Normaldruck und Temperaturen zwischen 100° und 220° mit Salpetersäure in der Flüssigphase. Beide Arbeitsweisen liefern aber bei Anwendung von Kohlenwasserstoffen von dazwischen liegender Molekülgrösse, insbesondere von Hexan bis Nonan, nur schlechte Ausbeuten oder geringen Umsatz. Die Herstellung von wohldefinierten Nitroverbindungen der Paraffinkohlenwasserstoffe, vor allem des Hexans bis Nonans, bereitet auch insofern Schwierigkeiten, als einerseits die Bildung von mehrfach nitrierten Verbindungen beginnt, bevor die Bildung der Mononitroverbindungen abgeschlossen ist, und andererseits bei zu langer und zu starker Einwirkung leicht eine Oxydation der Kohlenwasserstoffe bis zur Kohlensäure einzutreten vermag. Die Möglichkeit der Bildung von Nitroverbindungen der Molekülgrösse C_6 bis C_9 auf technisch befriedigendem Wege war bisher nicht bekannt. Diese sind durch die erwähnten Reaktionen nur in mässiger Ausbeute oder überhaupt nicht darstellbar.

Es wurde erkannt, dass Kohlenwasserstoffe mit mehr als 4 C-Atomen, insbesondere solche der Molekülgrösse C_6 bis C_9 , durch Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure bei Temperaturen oberhalb 200° , zweckmässig oberhalb 300° , in Gegenwart von grossoberflächigen Kontakten mit guter Ausbeute in die Mononitroverbindungen übergeführt werden können. Als Kontakte können praktisch alle in der Technik als Kontaktträger benutzten Stoffe Verwendung finden. Genannt seien insbesondere Al_2O_3 , Sterchanol, Tonsil, Silicagel und Baurit. Jedoch ist die katalysierende Wirkung nicht auf diese beschränkt. Es ist zweckmässig, die

Kontakte durch Vorbehandlung mit Säure zu aktivieren. Auch hat sich eine Kalzination derselben bei Temperaturen zwischen 400 und 700° als vorteilhaft erwiesen. Die Reaktion kann sowohl bei gewöhnlichem Druck als auch unter Druckerhöhung und vorzugsweise Druckerniedrigung und/oder unter Zusatz von Trägergasen, wie Stickstoff, Luft usw., durchgeführt werden. An Stelle von höchst-konzentrierter Salpetersäure kann solche mit einem Gehalt von 75 bis 90 % benutzt werden. Ein wesentlicher Vorteil ist dadurch gegeben, dass die Reaktion unter etwas verlängerter Einwirkung bereits mit der normalen konzentrierten Säure von 63 % ausführbar ist. Je nach Temperatur und Säurekonzentration können bis zu 60 % der jeweils eingebrachten Kohlenwasserstoffe in Mononitroverbindungen umgewandelt werden, wobei die Bildung von Polynitroverbindungen mit Leichtigkeit soweit unterdrückt werden kann, dass nur geringe Mengen an diesen entstehen. Ein weiterer Vorteil ist dadurch gegeben, dass hohe Kontaktbelastungen und geringe Aufenthaltsdauern anwendbar sind, wodurch hohe Raum-Zeit-Ausbeuten erzielt werden. Die Kohlenwasserstoffe können getrennt oder gemeinsam verdampft zur Reaktion gebracht werden, wobei je nach den Versuchsbedingungen nur geringe Mengen an Fettsäuren entstehen, die vornehmlich 1 bis 2 Kohlenstoffatome weniger als die Ausgangskohlenwasserstoffe enthalten.

Die Ausführung des erfindungsgemässen Verfahrens wird durch die nachgenannten Beispiele erläutert.

Ausführungsbeispiel 1

In einem Reaktionsrohr wurden über 100 ccm eines mit Salzsäure vorbehandelten kalzinierten Bauxits bei einer Temperatur von 350° und einem Druck von 300 mm Hg abs. stündlich 50 ccm Octan und 100 ccm 96 %ige Salpetersäure geleitet. Die Kondensation ergab eine Flüssigausbeute von 26 ccm. Die destillative Aufarbeitung lieferte eine Ausbeute von 52 % Mononitrooctan.

Ausführungsbeispiel 2

Über 200 ccm Sterchamol wurden stündlich 60 ccm Octan und 20 ccm 100 %ige Salpetersäure bei 350° und einem Druck von 400 mm Hg abs. geleitet. Die Ausgangsprodukte waren getrennt voneinander verdampft worden. Die Kondensation ergab 53 ccm Flüssigprodukt. Darin waren 35 % an Nitroverbindungen enthalten, die ganz überwiegend aus Mononitroverbindungen bestanden.

Ausführungsbeispiel 3

Über 200 ccm Silicagel leitete man stündlich bei einem Druck von 300 mm Hg abs. und einer Temperatur von 350° ein Gemisch von 50 ccm Nonan und 100 ccm Salpetersäure von 46 %. Die Temperatur war 350° , die Kondensation ergab 46 ccm Flüssigprodukt. Die Überführung in Mononitroverbindungen war zu 35 % erfolgt.

Ausführungsbeispiel 4

Über 200 ccm Silicagel wurde bei 350° und 300 mm Hg abs. stündlich ein Gemisch von 50 ccm Heptan und 75 ccm 100 %ige Salpetersäure geleitet. Die Kondensation lieferte 44 ccm Flüssigaubente. Hierin waren 26 % an Mononitroverbindungen enthalten.

Ausführungsbeispiel 5

Werden 50 ccm Heptan mit 75 ccm 90 %iger Salpetersäure und 5 Liter Stickstoff bei 350° und 500 mm Hg abs. über 200 ccm Kieselgel geleitet, so liefert die Kondensation 45 ccm Flüssigkeit, in der 24,5 % Nitroverbindungen enthalten sind.

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung von Nitroverbindungen, vornehmlich Mononitroverbindungen, von Paraffinkohlenwasserstoffen mit mehr als etwa 4 C-Atomen, vornehmlich der Molekülgrösse C_6 bis C_9 , durch Einwirkung von Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass die Kohlenwasserstoffe, gegebenenfalls unter Zusatz von Trömorgasen, mit einer Salpetersäure von einer Konzentration oberhalb 63 %, vorwiegend oberhalb 90 %, in Dampfform über grössoberflächige, gegebenenfalls vorbehandelte Kontakte bei Temperaturen über 200° , vorwiegend über 300° , geleitet werden.