

2925

W. Grimme, G. Campen, J. Wüllner, G. Middendorf

Über die Nitrierung von Fettsäuren.

Forschungslabor Chemische Werke Rheinpreußen
Meerbeek bei Moers.

Juli 1946

A. Einleitung.	
Ziel der Arbeit. Literatur über bisher bekannte Nitrosäuren und deren Derivate.	1
B. Versuche zur Darstellung von Nitrofettsäuren.	
I. Diskontinuierliches Verfahren.	
1. Die Entstehung von Nitrosäuren bei der Herstellung von Dicarbonsäuren.	4
2. Die Nitrierung der höheren Paraffine durch dampfförmige Salpetersäure.	5
3. Vergleichende Überlegungen zur Nitrierung von Paraffinen und Fettsäuren.	6
4. Auswahl der Versuchsbedingungen zur Nitrierung von Fettsäuren.	
a) die Temperatur und Beheizung.	8
b) die Konzentration der Salpetersäure.	9
c) das Molverhältnis Fettsäure : Salpetersäure.	9
d) Einfluß der Zeit auf die Nitrierung.	10
5. Zahlenwertige ^{mässige} Auswertung der bisherigen Versuche.	11
6. Zusammenfassung der Versuche.	18
II. Kontinuierliches Verfahren.	
1. Versuchsanordnung.	19
2. Auswertung.	20
C. Analyse und Konstitutionsermittlung.	
I. Analyse.	
1. Stickstoffbestimmung.	25
2. Bestimmung durch Titration.	27
3. Verschiedene Bestimmungsmethoden.	29
II. Konstitutionsermittlung.	31
III. Physikalische Methoden zur Isolierung der Nitrosäuren aus dem Reaktionsgemisch.	
1. Extraktion mit selektiven Lösungsmitteln.	34
2. Destillation im Hochvakuum.	34
D. Versuche zur Synthese von reinen Nitrosäuren.	35
E. Beschreibung der Apparaturen und Durchführung der Versuche.	
I. Apparatur nach Grundmann.	37
II. Nitrierung im Rührkolben.	37
III. Apparatur für die kontinuierliche Nitrierung.	38
IV. die Aufarbeitung der Rohnitrosäure.	39

F. Versuche zur Nitrierung in der Dampfphase.	
I. Allgemeines.	40
II. Versuchsanordnungen.	41
G. Schlußbemerkungen und Ausblicke.	43
Literaturzusammenstellung.	46

Verzeichnis der Abbildungen.

Abb. 1 Apparatur zur Darstellung von Nitroparaffinen nach Grundmann.	5a
Abb. 2 Rührapparatur zur Nitrierung von Fettsäuren.	37a
Abb. 3 Apparatur zur kontinuierlichen Nitrierung von Fettsäuren.	20a
Abb. 4 Apparatur zur Nitrierung in der Dampfphase (Reaktionsweg 50 cm).	42a
Abb. 5 Apparatur zur Nitrierung in der Dampfphase (Reaktionsweg 100 cm).	42b
Abb. 6 Apparatur zur Nitrierung in der Dampfphase nach Hass (Reaktionsweg 360 cm).	42c
Abb. 7 Apparatur zur Nitrierung in der Dampfphase.	42d

Durch die Einführung der Nitrogruppe in Paraffine durch direkte Nitrierung mit Salpetersäure ist in neuerer Zeit das Interesse für bisher zwar chemisch interessante, aber schwer zugängliche Körper geweckt worden, für die aliphatischen Nitroverbindungen. Die Methoden, die bis in neuere Zeit angewandt wurden, besaßen wegen ihrer schlechten Ausbeuten allenfalls wissenschaftlich präparativen Charakter. Um aber Nitrokörper in größeren Mengen mit dem Ziel rationeller Weiterverarbeitung zu erhalten, konnten diese Methoden, die teilweise mit der Benutzung von recht teureren Reagenzien verbunden waren, nicht führen. Erst als Versuche unternommen wurden zur direkten Nitrierung mit Salpetersäure, war Hoffnung vorhanden, mit einfachen und billigen Mitteln Nitroparaffine in solchen Mengen zu bekommen, daß man daran denken konnte, etwa durch Reduktion Amine oder aber z.B. durch Kondensation mit Aldehyden Nitroalkohole zu erhalten. Die grundlegenden Arbeiten und die Ausgestaltung der technischen Dampfphasen-Nitrierung von Kohlenwasserstoffen bis zum Pentan ist das Verdienst von H.B. Hass und Mitarbeitern¹⁾, während die direkte Nitrierung von höhermolekularen aliphatischen Kohlenwasserstoffen von Ch. Grundmann²⁾ ausgearbeitet wurde.

Damit war der entscheidende Schritt getan, die Nitrogruppe, ähnlich der Sulfogruppe, in Paraffine in einfacher und ergiebiger Weise einzuführen. Eine große Bereicherung für Experiment und Technik mußte die Einführung der Nitrogruppe durch Salpetersäurebehandlung in Carbonsäuren, Carbonsäureestern, Alkoholen und weiteren aliphatischen Körpern mit einer charakteristischen Gruppe bringen. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung von Nitrocarbonsäuren aus Fettsäuren mit Kohlenstoffzahlen von 6 an aufwärts. Es ist klar, daß bei der ungleich größeren Empfindlichkeit von Fettsäuren im Vergleich zu Paraffinen auch die Bedingungen für die direkte Nitrierung weitgehend gemildert werden mußten.

Schon die relativ spärlichen Literaturangaben über die Darstellung von freien Nitrocarbonsäuren oder ihren Estern lassen erkennen, mit welchen Schwierigkeiten - mehr noch als bei Nitroparaffinen - die Einführung der Nitrogruppe in Carbonsäuren durch indirekte Methoden verbunden ist. Selbst die Reaktion nach Viktor Meyer³⁾, der Umsatz von Silbernitrit mit Halogenalkyl, zur

Herstellung von Nitroparaffinen, ist, auf die Darstellung von Nitrofettsäuren übertragen, meistens sehr wenig ergiebig oder versagt ganz. Für diese schlechten Ausbeuten ist vor allen Dingen der Umstand maßgebend, daß Silbernitrit beim Umsatz mit Halogenfettsäuren in steigendem Maße in seiner desmotropen Form reagiert und daher an Stelle von Nitroverbindungen die entsprechenden salpetrigen sauren Ester erhalten werden. Außer der Reaktion nach Viktor Meyer finden sich in der Literatur die verschiedenartigsten Wege, um zu Nitrocarbonsäuren zu gelangen. Obwohl diese Angaben sich vorwiegend auf Verbindungen mit kurzer Kohlenstoffkette beziehen (von C₂ bis C₆), wobei wiederholt Angaben über Nitro-isofettsäuren vorliegen, besitzen sie zur Darstellung von Nitrocarbonsäuren höherer Kohlenstoffzahlen insofern Interesse, als man für ihre wissenschaftlich präparative Darstellung analoge Darstellungsmethoden versuchen kann. Es sei aber jetzt schon darauf hingewiesen, daß mit steigender Kohlenstoffzahl die bei niedriger C-Zahl mit Erfolg durchgeführten Operationen zunehmend schwieriger werden.

Die Darstellung des niedrigsten Gliedes, der Nitroameisensäure, ist nirgendwo beschrieben und ist wegen der starken Zusammenballung von drei aktiven Gruppen am gleichen C-Atom chemisch unmöglich.

Auch die Nitroverbindung der Essigsäure ist noch sehr unbeständig. Zu ihrem Na-Salz gelangt man bei der Darstellung des Nitromethans⁴⁾. Die freie Säure gewinnt man aus dem Alkalisalz durch Behandeln mit trockenem Salzsäuregas in absolutem Äther. Die Verbindung ist kristallin und schmilzt unter Zersetzung bei 87 - 89°. Diese Unbeständigkeit α -substituierter Carbonsäuren kehrt auch bei den höheren Nitrocarbonsäuren wieder. Die Ester der Nitroessigsäure zeichnen sich durch relativ größere Beständigkeit aus. Der Methyl ester läßt sich sogar unter vermindertem Druck destillieren (Kp₂₈ 107°; Kp₁₆ 94 - 95°). Über die Veresterung von Nitroessigsäure mit Methanol berichten Sudborough und Turner⁵⁾, ebenfalls Steinkopf⁶⁾. Der Äthylester, der aus Acetessigester dargestellt werden kann, besitzt ebenfalls einen einwandfreien Siedepunkt (Kp₁₀ 93 - 95°; Kp₂₅ 105 - 107°). Scholl und Schäfer⁷⁾ berichten, daß er sich nicht aus Bromessigsäureäthylester durch Umsatz mit Silbernitrit herstellen läßt; es versagt also hierbei die Viktor Meyer-Reaktion. Steinkopf⁶⁾ dagegen verestert die freie Säure mit Äthanol unter

Zusatz von Salzsäure. Die Beständigkeit der Nitroessigsäure in gebundener Form als Ester erhellt aus der Tatsache, daß ferner noch der *i*-Butylester, der Propylester, der *i*-Propylester und der *i*-Amylester bekannt sind⁶⁾. Außer diesen Mononitroverbindungen findet sich im Beilstein eine Angabe über den Dinitroessigsäure-Äthylester.

Von den Nitrocarbonsäuren mit 3 C-Atomen ist die α -Nitropropionsäure⁹⁾ in freiem Zustande, sowie als Äthylester¹⁰⁾ bekannt. Die freie Säure kann kristallin erhalten werden und hat einen Schmelzpunkt von 61 - 61,5° unter Zersetzung. Hier macht sich deutlich die α -Stellung der Nitrogruppe zur Carboxylgruppe bemerkbar, ähnlich wie bei der freien Nitroessigsäure. Dem α -Nitropropionsäure-Äthylester, der sich aus Nitro-isobersteinsäure-Äthylester bereiten läßt, wenn auch mit sehr schlechten Ausbeuten, wird relativ große Beständigkeit zugeschrieben. Die β -substituierte Nitropropionsäure ist beständiger als ihre oben erwähnte isomere Form. Ihre Kristalle, die man aus Chloroform erhalten kann, zeigen einen Schmelzpunkt von 66 - 67°. Nach Lewkowitsch kann man sie nach der Viktor Meyer-Reaktion aus β -Jodpropionsäure und Silbernitrit gewinnen¹¹⁾. Ihr Äthylester läßt sich auf die gleiche Weise aus Silbernitrit und der entsprechenden Jodverbindung bereiten. Über eine disubstituierte Propionsäure berichten Meisenheimer und Schwarz¹²⁾. Es handelt sich um die $\beta\beta$ -Dinitropropionsäure; es finden sich also zwei Nitrogruppen an demselben Kohlenstoffatom.

Von den Nitrosubstitutionsprodukten von Säuren mit 4 Kohlenstoffatomen in gerader oder auch verzweigter Kette sind bekannt: der α -Nitrobuttersäure-Äthylester¹³⁾. Seine Darstellung erfolgt aus der Nitrosoverbindung durch Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd. Daneben findet sich eine Angabe über das γ -Nitrobutyronitril¹⁴⁾. Durch Zersetzung des Nitrils mit Salzsäure bei 50° erhält man die frühe γ -Nitrobuttersäure, die ihrerseits leicht zersetzlich ist; bei höherer Temperatur tritt nämlich Zerfall in Bernsteinsäure und Hydroxylamin ein. In dieser Zersetzungserscheinung haben wir den interessanten Fall der Veränderung einer ω -ständigen Nitrogruppe durch Einwirkung einer starken Mineralsäure vor uns. Die gleiche Umwandlung gilt auch für ω -ständige Nitroparaffine und stellt einen Weg dar, von einer Nitrogruppe zu einer Carboxylgruppe zu

gelangen. Von der Isobuttersäure wird über ein α -Nitroderivat berichtet. Man erhält die freie α -Nitro-isobuttersäure¹⁵⁾ aus ihrem Ester durch Behandlung mit Salzsäure. Ihr Schmelzpunkt ist 95° . Die α -Nitro-n-valeriansäure¹⁶⁾ entsteht aus Diamylketon durch Einwirkung von Salpetersäure. Die gleiche Säure erhält man aus der entsprechenden Nitrososäure durch Oxydation¹⁷⁾. Auch von der Isovaleriansäure wird ein Nitroderivat beschrieben. Dessaignes¹⁸⁾ bereitet die Nitro-iso-valeriansäure aus iso-Valeriansäure und Salpetersäure; desgleichen macht Bredt¹⁹⁾ Angaben über diesen Körper. Eine freie Nitrocapronsäure wird in der Literatur nicht aufgeführt. Dagegen wird über die Eigenschaften des 2-Nitrocapronsäure-Äthylester²⁰⁾ berichtet: gelbes Öl, stechender Geruch, verpufft beim Erhitzen. Er wird aus der Nitrosoverbindung hergestellt.

Die einzige Angabe über eine Nitrocarbonsäure mit mehr als 6 C-Atomen bezieht sich auf eine Nitro-Stearinsäure²¹⁾. Sie wird durch direkte Nitrierung der Stearinsäure gewonnen. Die Angaben sind aber nur unvollkommen, zumal über die Stellung der Nitrogruppe im Molekül nichts gesagt wird. Bemerkenswert ist die Eigenschaft, daß sich Nitro-Stearinsäure nicht in Ligroin löst.

Die hier gemachten Auszüge aus der Literatur, die wohl fast vollständig sind, lassen erkennen, wie spärlich die Angaben über Nitrosäuren sind. Außer Löslichkeit und Schmelzpunkt einiger freier Nitrocarbonsäuren und den Siedepunkten einiger weniger Ester finden sich fast keine Eigenschaften oder sonstige physikalische Daten verzeichnet. So ist z.B. nicht ein Siedepunkt einer freien Säure angegeben. Aus allem geht hervor, daß Nitrocarbonsäuren recht schwierig zu erhalten sind und daß die anwendbaren physikalischen Operationen auf Grund der leichten Zersetzlichkeit durchaus beschränkt sind. Die Dichte, die neben anderen physikalischen Daten gerade in analytischer Hinsicht gute Dienste leisten könnte, ist bei keiner Nitrocarbonsäure angegeben. Wir mußten daher bei der Analyse unserer Reaktionsprodukte auf diese sonst wertvollen Hinweise verzichten und uns zunächst empirisch ein System der Aufarbeitung unserer Reaktionsprodukte schaffen.

B. Versuche zur Darstellung von Nitrofettsäuren.

I. Diskontinuierliches Verfahren.

1. Die Entstehung von Nitrosäuren bei der Herstellung von Dicarbonsäuren.

Viele Literaturstellen, die über die Darstellung von Dicarbonsäuren

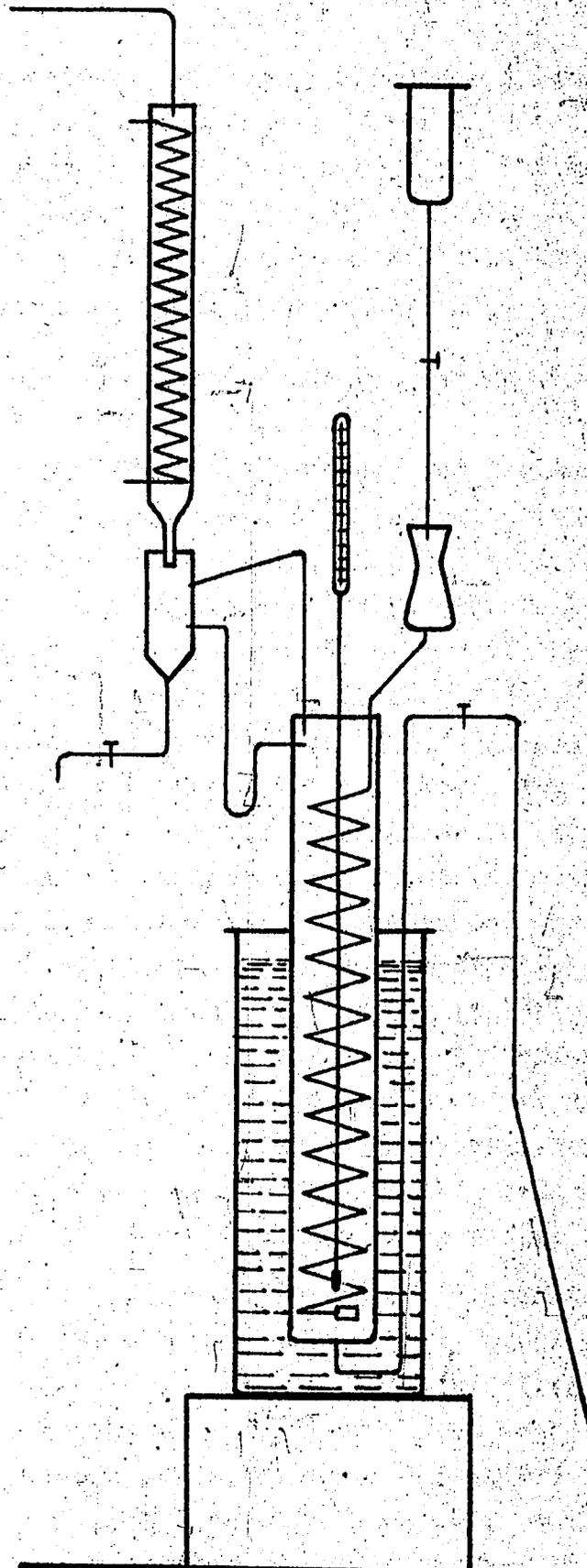
durch Salpetersäurebehandlung berichten, geben Fettsäuren und Fette als Ausgangsprodukte an²²⁾. Bei allen diesen Angaben wird die Fettsäure zu einem Überschuß von Salpetersäure gegeben, beide in flüssiger Phase. Es wird dann meistens viele Stunden gekocht oder aber das Reaktionsgemisch bei Temperaturen wenig unterhalb des Siedepunktes der Salpetersäure gerührt. Neuere Versuche haben ergeben, daß Schwefelsäurezusatz und Erhöhung der Salpetersäurekonzentration bei Temperaturen um 90° günstig sind²³⁾. Man erhält auf diese Weise ein Gemisch der verschiedensten Dicarbonsäuren, die dann durch Umkristallisieren gereinigt werden. In der Mutterlauge findet sich jedoch nach unseren Beobachtungen stets eine ölige, spezifisch schwere Flüssigkeit, die sich schlecht in Wasser löst. Untersuchungen haben gezeigt, daß es sich dabei größtenteils um Produkte mit Nitrogruppen im Gemisch mit Ketocarbonsäuren handelt. Es entstehen bei der Oxydation der Fette und Fettsäuren mit flüssiger Salpetersäure also nicht ausschließlich Dicarbonsäuren, wenn auch in überwiegender Menge. Auch schon unter diesen Bedingungen macht sich die Nitrierfähigkeit der Salpetersäure bemerkbar. Die Ausbeuten an Nitrierungsprodukten gegenüber den Oxydationsprodukten sind jedoch so sehr zugunsten der letzteren verschoben, daß eine Darstellung von Nitrierungsprodukten auf diese Art überhaupt nicht erwogen werden kann.

2. Die Nitrierung der höheren Paraffine durch dampfförmige Salpetersäure.

Während seit 1934 in Amerika Verfahren zur Nitrierung niedrigkettiger Kohlenwasserstoffe in der Dampfphase¹⁾ durchgeführt werden, veröffentlichte Ch. Grundmann 1943²⁾ ein Verfahren zur Nitrierung höherkettiger aliphatischer Kohlenwasserstoffe. Danach wird der Kohlenwasserstoff in einem von außen beheizten Reaktionsgefäß bei Temperaturen von etwa 160 - 180° von dampfförmiger Salpetersäure durchströmt und dabei nitriert. Die Verdampfung der Salpetersäure erfolgt in einer Schlange, die durch den vorgewärmten Paraffinkohlenwasserstoff aufgeheizt wird, während die feine Verteilung des Salpetersäuredampfes in dem Kohlenwasserstoff durch eine Fritte ermöglicht wird. Das entstehende Reaktionswasser wird mit den abziehenden Restdämpfen aus dem Reaktionsgemisch dauernd abgeführt (Abbild. 1). Grundmann betont in seiner ersten Veröffentlichung die mit steigender Kettenzahl zunehmende Instabilität der Nitro-

5a

2933



APP. 1

paraffine. Während es bei dem amerikanischen Dampfphasenverfahren noch möglich ist, Kohlenwasserstoffe von C_2 bis C_5 bei Temperaturen bis 400° mit guten Ausbeuten zu nitrieren, ist die Anwendung der Dampfphasennitrirung auf höhere aliphatische Kohlenwasserstoffe bei so hohen Temperaturen durch den stattfindenden Zerfall der einmal gebildeten Nitroverbindungen unmöglich.

3. Vergleichende Überlegungen zur Nitrirung von Paraffinen und Fettsäuren.

Die von Grundmann gefundene Tatsache, bei gemilderten Temperaturen arbeiten zu können, indem man den Kohlenwasserstoff in flüssiger Phase mit dampfförmiger Salpetersäure bei Temperaturen oberhalb des Siedepunktes der angewandten Salpetersäure behandelt, erschien uns als ein wertvoller Hinweis für eine mögliche Nitrirung von Fettsäuren. Erwägt man dabei den eventuell die Substitutionen fördernden und lenkenden Einfluß der Carboxylgruppe, so konnte man sogar daran denken, bei noch tieferen Temperaturen als bei der Paraffinnitrirung zu arbeiten. Welch große Unterschiede allerdings, sehr zum Nachteil der Nitrosäuren, zwischen den Eigenschaften dieser Körper und den Nitroparaffinen bestehen, mag die Gegenüberstellung einiger physikalischer und chemischer Eigenschaften dieser beiden Körperklassen anschaulich machen (Tabelle I). Ein Vergleich der Siedepunktangaben zeigt vor allem die ungleich größere Empfindlichkeit der Nitrocarbonsäuren gegenüber Temperatureinwirkung. Während alle aufgeführten Nitroparaffine einwandfreie Siedepunkte besitzen, sind bei den Nitrocarbonsäuren höchstens die Schmelzpunkte bekannt, bei denen wiederholt Zersetzung auftritt.

Die Einwirkung von Mineralsäuren, die primäre Nitrogruppen in Carboxyle und Hydroxylamin umwandeln, zeigt sowohl bei Nitroparaffinen wie auch bei Nitrosäuren mit endständiger Nitrogruppe das gleiche Ergebnis (γ -Nitrobuttersäure zerfällt in Bernsteinsäure und Hydroxylamin). Daneben zerfallen aber auch andere als ω -substituierte Nitrocarbonsäuren durch Säureeinwirkung, besonders die α -substituierten. Man mußte also schon von vornherein mit einem viel stärkeren Abbau einmal gebildeter Nitrocarbonsäuren durch bloße Mineralsäureeinwirkung rechnen, wenn man nach Grundmann Fettsäuren nitrieren wollte. Weiterhin mußte ein Teil der Reaktionsprodukte Dicarbonsäuren sein, und zwar von der gleichen Kohlenstoffzahl wie die Nitrosäure, durch deren Umwandlung der ω -ständigen Nitrogruppe

Tabelle 1.

Nitroparaffin	Fp	Kp	D ₂₀ D ₂₀	Produkte der Säureeinw.	Nitrosäure	Fp	Kp	D	Produkte der Säureeinw.
Nitromethan	-29	101.7	1.139	CO + NH ₂ OH	Nitroameisen- säure	Existenz unbekannt			
Nitroäthan	-90	114	1.052	CH ₃ ·COOH+NH ₂ OH	Nitroessigsäure	87-89 Zstzg.	?	?	völliger Zerfall
1 Nitropropan	-108	132	1.003	C ₂ H ₅ ·COOH+NH ₂ OH	α Nitropropion- säure	61 Zstzg.	?	?	"
2 Nitropropan	-93	120	0.992	beständig	β Nitropropion- säure	66-67 Zstzg.	?	?	"
1 Nitrobutan	-	153	0.975	C ₃ H ₇ COOH+NH ₂ OH	γ Nitrobutter- säure	? Zstzg.	?	?	50° Bern- steinsäure NH ₂ OH
2 Nitrobutan	-	140	0.968	beständig	δ Nitro-i.-but- tersäure	95° Zstzg.	?	?	keine Anga- be.
1 Nitropentan	-	173	0.948	C ₄ H ₉ COOH+NH ₂ OH	ω Nitrovalerian- säure	Existenz unbekannt			
1 Nitrohexan	-	193	0.949	C ₅ H ₁₁ COOH+NH ₂ OH	α Nitrovalerian- säure	? Zstzg.	?	?	keine Anga- be.
2 Nitrooctan	-	102-103 23 mm	0.922	beständig	Nitrocaprinsäu- re	Freie Säure unbekannt			
					Nitrocaprylsäu- re	Freie Säure unbekannt			

2932

7

die betreffende Dicarbonsäure entstanden war.

4. Auswahl der Versuchsbedingungen zur Nitrierung von Fettsäuren.

a. Temperatur und Beheizung.

Aus den dargelegten, für gute Ausbeuten wenig günstigen Vorbedingungen heraus, mußten Versuchsanordnungen geschaffen werden, bei denen sich diese nachteiligen Eigenschaften möglichst wenig auswirken konnten, ohne aber den eigentlichen Nitrierungsvorgang negativ zu beeinflussen; d.h. Temperaturen, Druckverhältnisse und Konzentrationen mußten unter Berücksichtigung der Eigenschaften des entstehenden Reaktionsproduktes möglichst günstig gewählt werden.

Zunächst einmal konnte man für den Ablauf der Reaktion eine tiefere Temperaturlage wählen. Anstelle von 160 - 180° wählten wir zunächst für die Fettsäurenitrierung einen Temperaturbereich von 130 - 140°. Außer der eigentlichen Reaktionstemperatur spielte wegen der labilen Eigenschaften der Nitrocarbonsäuren vor allem die Art der Wärmezufuhr eine große Rolle. Dabei kam es wiederum auf die Größe der zu übertragenden Wärmemenge an. Bei der Anordnung nach Grundmann werden von außerhalb des Systems folgende Wärmemengen benötigt. Erstens muß die flüssige Phase Fettsäure-Nitrosäure auf Reaktionstemperatur aufgeheizt werden. Zum anderen kommt noch die Verdampfung der flüssig in die Schlange eintretenden Salpetersäure und die Aufheizung ihres Dampfes dazu. Dieser große Energiebedarf erfordert eine starke thermische Belastung an den der Beheizungsfläche benachbarten Schichten und übt damit auf die gebildeten Nitrosäuren eine nicht zuträgliche Einwirkung aus. Ganz abgesehen davon spielt die Art des Wärmebades eine wesentliche Rolle. Ein Paraffinbad hat sich dabei als günstig erwiesen.

Man kann diese Versuchsanordnung insofern abändern, als man die Verdampfung und Beheizung der Salpetersäure getrennt vornimmt. Die Wärmeenergie zur Aufheizung der flüssigen Phase wird wie bisher von außen übertragen. Die Salpetersäure dagegen wird in einer Schlange außerhalb des Systems verdampft und vorgewärmt und danach erst durch die Flüssigkeit geleitet. Infolge der hohen Verdampfungswärme der 65 %-igen Salpetersäure (26,4 Kal./100 g) konnte also die dem System vor außen zugeführte Wärmemenge weitgehend reduziert

worden. Mithin mußte bei dieser Versuchsanordnung der in der "Wärmeübertragungsschicht" stattfindende Zerfall viel geringer sein. Versuchsergebnisse in dieser Richtung bewiesen die Richtigkeit dieser Vermutung.

Grundmann erreicht die Aufrechterhaltung der Reaktionstemperatur zum größten Teil durch die Reaktionswärme des Nitrierungsvorganges. Die Reaktionstemperatur liegt bei 160 - 180°. Wir beobachteten, daß bei Verwendung von Fettsäuren die Arbeitsweise von Grundmann zu teerähnlichen, dunkel gefärbten Produkten führt. Offenbar ist bei der obigen erforderlichen Reaktionstemperatur die Einwirkungsdauer bei Verwendung von Fettsäure zu lang.

b. Die Konzentration der Salpetersäure.

Wegen der Säureempfindlichkeit der Nitrocarbonsäuren lag für uns der Gedanke nahe, statt der von Grundmann verwendeten konzentrierten Salpetersäure (65 %-ig) verdünntere anzuwenden. Wir führten Versuche mit 50 %-iger Säure durch. Die mit dieser Säure durchgeführten Versuche zeigten keine wesentlichen Unterschiede in der Nitrosäureausbeute gegenüber denen mit 65 %-iger Säure. Dagegen fanden oben erwähnten Umwandlungen ω -substituierter Nitrokörper und dem allgemeinen Abbau von anders als ω -substituierten Nitrocarbonsäuren zufolge eine erhöhte Bildung von Dicarbonsäuren bei Konzentrations-erhöhung der Nitriersäure statt. Auffällig wird das bestätigt, wenn man etwa von 65 %-iger Salpetersäure auf rauchende Salpetersäure übergeht.

c. Das Molverhältnis Fettsäure : Salpetersäure.

Außer der Konzentration der Salpetersäure ist das Molverhältnis von Fettsäure zu Salpetersäure für die Art und Ausbeute der Reaktionsprodukte ein wesentlicher Faktor. Grundmann wendet zur Erzielung von Mononitroverbindungen unter weitgehender Ausschaltung von Oxydationsprodukten (Fettsäuren) mit Erfolg Molverhältnisse von 1 Mol Paraffin : 1,5 Mol Salpetersäure an. Für unsere Versuchsanordnung mußte dieses Verhältnis zugunsten der Salpetersäure verschoben werden, da bei der Nitrierung der Fettsäuren das obige Molverhältnis nicht ausreicht. Übereinstimmend mit Grundmann ist es uns nie möglich gewesen, die gesamte eingesetzte Fettsäure zu nitrieren. Wir fanden bei Reaktionstemperaturen von 130 - 140° günstige Ergebnisse mit Molverhältnissen von 1 : 2 bis 1 : 3. Verschiebt man dagegen

das Molverhältnis noch mehr zugunsten der Salpetersäure etwa auf 1 : 4 oder 1 : 5, so tritt die oxydative Wirkung der Salpetersäure immer mehr in den Vordergrund und man erhält immer größere Ausbeuten an niederen Dicarbonsäuren. Wählt man aber Molverhältnisse unter 1 : 2, dann ist nach Zugabe der Salpetersäure, die auch entsprechend kürzere Zeit beansprucht, der mögliche Nitrierungsgrad noch nicht erreicht. Allerdings sind dann auch Oxydationsprodukte kaum vorhanden.

d. Einfluß der Zeit auf die Nitrierung.

Die Dauer einer Nitrierung von Paraffin nach Grundmann beträgt etwa 2 Stunden, für die Nitrierung der Fettsäuren waren stattdessen, infolge der größeren Salpetersäuremengen und der niedrigen Temperatur, Reaktionszeiten von 6 - 10 Stunden erforderlich. Wir bemühten uns, diese lange Reaktionsdauer abzukürzen. Dazu standen verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung. Zunächst einmal ließ sich durch apparative Änderungen mehr Salpetersäure in der Zeiteinheit durchleiten. Dem war aber eine gewisse Grenze gesetzt. Es hatte nämlich keinen Sinn mehr, die Durchströmungsgeschwindigkeit noch mehr zu steigern, wenn einmal das Optimum an Durchmischung der beiden Phasen bei Ausschöpfung aller apparativen Möglichkeiten erreicht war. Eine wesentliche Verkürzung der Reaktionszeit ist hiermit auch nicht erreicht worden. Eine weitere Möglichkeit war die Änderung des Molverhältnisses von Fettsäure zu Salpetersäure zugunsten der Fettsäure. Dabei wurde also die absolute Salpetersäuremenge herabgesetzt und konnte in einer kürzeren Zeit zugegeben werden. Auch das hatte, wie Versuchsergebnisse zeigten, seine Grenzen, zumal bei unseren Temperaturlagen zur Nitrierung andere Molverhältnisse erforderlich sind. Eine weitere Einsparung von Zeit konnte die Verminderung der absoluten Menge verwendeter Salpetersäure durch Erhöhung der Konzentration bringen; Abänderungen in dieser Richtung fielen aber prinzipiell wegen der damit verbundenen stärkeren Zersetzung der Nitrosäure aus.

Bei der Beurteilung der Einwirkungsdauer als ungünstiger Faktor für die Nitrierung lassen sich für unseren Fall vor allem zwei Dinge herausstellen: einmal die während der Zeit herrschende Temperatur, dann aber auch die Salpetersäurekonzentration, jetzt im gemischten System der beiden Phasen Fettsäureflüssigkeit und Salpetersäuredampf betrachtet. Einen relativ günstigen Einfluß mußte von dem Standpunkt der Einwirkungsdauer die auf 130 - 140° herab-

gesetzte Temperatur haben, während jedoch grundsätzlich den Versuchsergebnissen zufolge auch die Dauer bei dieser Temperatur immer noch viel zu lang war.

In Abänderung der Salpetersäurezufuhr- und Verteilung mußte man die Verweilzeit des in der flüssigen Fettsäure verteilten Salpetersäuredampfes berücksichtigen. Hierbei ist einmal die Form des Reaktionsgefäßes, zum anderen aber auch die Art der Zufuhr des Salpetersäuredampfes wichtig. Die Verteilung konnte nach Grundmann durch eine Fritte bewerkstelligt werden. Dabei aber mußte das Reaktionsgefäß eine bestimmte Höhe haben, sodaß der Salpetersäuredampf eine genügend hohe Flüssigkeitssäule zu durchströmen hatte, um für jedes Dampfbläschen eine ausreichend lange Verweilzeit in der Fettsäure zu gewährleisten. Wir variierten diese Verweilzeit folgendermaßen: leitet man in die Fettsäure die Salpetersäure nicht dampfförmig, sondern flüssig durch eine Kapillare ein, die dicht über dem Boden des Rührgefäßes endet, so wird die Salpetersäure spontan verdampft. Durch intensives Rühren wird für gute Durchmischung beider Phasen gesorgt. Die Salpetersäureflüssigkeit wird dabei zweckmäßiger aus mehreren Kapillaren zugeführt, die sich erst oberhalb des Flüssigkeitsspiegels der Fettsäure in einer weiteren Röhre fortsetzen. Man hat auf diese Weise die Möglichkeit, größere Salpetersäuremengen durchzusetzen, ohne Gefahr zu laufen, daß vor dem eigentlichen Austritt in die heiße Flüssigkeit Verdampfung und damit Zurücksteigen von Dampfblasen in die Dosierungsvorrichtung erfolgt.

5.) Zahlenmäßige Auswertung der bisherigen Versuche.

Bei der Beurteilung der ersten Versuchsergebnisse ist zu berücksichtigen, daß der präparativ-analytische Teil anfänglich in seinem Arbeitsgang gewisse Abänderungen erfahren mußte. Daneben mangelte es zunächst an reinen Fettsäurefraktionen einheitlicher C-Zahl. Die ersten Versuche, in der Apparatur nach Grundmann durchgeführt, sind aus den dargelegten Gründen nur bedingt mit den nachfolgenden vergleichbar (Tabelle 2).

Die einzelnen Versuche unter sich zeigen eine bestimmte Gesetzmäßigkeit. Sie stellen eine Versuchsreihe dar, in der das Molverhältnis von 1 : 2 bis auf 1 : 5 variiert wurde. Die Reaktionstemperaturen, die zum besseren Vergleich eigentlich konstant gehalten werden sollten, bewegen sich hier von 140 bis 155°. Der ungünstige

Tabelle 2

50 %-ige Salpetersäure. Apparatur nach Grundmann

	Versuch-Nr.			
	26	25	23	24
mittlere C-Zahl der Fettsäuren	6,65	6,65	6,65	6,65
Molverhältnis Fettsäuren : Salpetersäure	1:2	1:3	1:4	1:5
mittlere Reaktionstemperatur °C	140	148	155	155
Dauer in Stunden	4	8	7,5	9
Ausbeute in % der Theorie:				
Nitrosäuren	30,8	28,5	25,6	21,3
Dicarbonsäuren	15,0	19,5	13,0	25,9
unveränderte Fettsäuren	31,6	23,1	13,7	0,9
Gesamtausbeute in %	77,4	71,1	52,3	48,1
Verluste an Fettsäuren in %	22,6	28,9	47,7	51,9

Einfluß höherer Temperaturen ist aus den schlechteren Gesamtausbeuten der Versuche 23 und 24 zu entnehmen. Dabei muß allerdings berücksichtigt werden, daß die schlechten Ausbeuten der letztgenannten Versuche mit der Verlängerung der Reaktionsdauer in Verbindung stehen können, da die Veränderung des Molverhältnisses bei unveränderter Versuchsanordnung angewandt wurde.

Tabelle 3 zeigt eine Zusammenstellung von Versuchen, die im Rührwerk durchgeführt und die im Vergleich zu den ersten etwas abgeändert wurden.

Tabelle 3

Apparatur: Rührwerk (Inhalt 2 Liter)

	Versuch-Nr.			
	44	38	40	29
C-Zahl der Fettsäure	6,0	6,0	6,0	6,0
Konzentration der Salpetersäure in %	50	50	50	65
Molverhältnis Fettsäure:Salpetersäure	1:3	1:3	1:3	1:3
mittlere Reaktionstemperatur °C	135	135	135	165
Dauer in Stunden	10,5	10	12	12
Ausbeute in % der Theorie:				
Nitrosäuren	34,3	27,8	31,4	24,7
Dicarbonsäuren	10,7	8,4	17,6	15,9
unveränderte Fettsäuren	7,4	21,3	11,7	0,4
Gesamtausbeute in %	52,4	57,5	60,7	41,0
Verluste an Fettsäuren in %	47,6	42,5	39,3	59,0

den. Die Salpetersäure wurde nämlich nicht in einer Schlange verdampft, sondern aus feinen Düsen flüssig in die vorgewärmte Fettsäure gebracht, dabei sofort verdampft und durch intensives Rühren

fein verteilt. Die eingesetzte Fettsäuremenge war verhältnismäßig groß (1000 g) während in der Grundmann-Apparatur mit ca. 300 g gearbeitet wurde. In der Tabelle wurden Versuche an Fettsäuren mit gleicher C-Zahl zusammengestellt. Bei Reaktionstemperaturen um 135° und Reaktionszeiten um 10 Stunden bewegen sich die Gesamtausbeuten von 52 bis 60 %, wodurch die Reproduzierbarkeit der Versuche bestätigt ist.

Die Tabelle 4 umfaßt eine Zusammenstellung von Versuchen mit Fettsäuren längerer Kohlenstoffkette. Bei der Beurteilung der Reaktionsdauer ist zu berücksichtigen, daß bei steigendem Molgewicht der Fettsäure die für die Gewichtseinheit verbrauchte Menge Salpetersäure

Tabelle 4

Apparatur: Rührwerk (Inhalt 2 Liter)

	Versuch-Nr.					
	30	42	39	35	27	28
mittl. C-Zahl der Fettsäuren	7,2	7,2	8,3	9,1	8,05	8,85
Konzentration der Salpetersäure	50	50	50	50	65	65
Molverhältnis Fettsäure : Salpetersäure	1:2	1:3	1:3	1:3	1:3	1:3
mittl. Reaktionstemp. °C	145	155	135	143	138	153
Dauer in Stunden	6,5	8	16	11	4,5	8
Ausbeute in % der Theorie:						
Nitrosäuren	33,2	29,8	40,7	49,6	42,8	48,5
Dicarbonsäuren	9,0	7,6	10,4	6,3	6,1	24,8
unveränd. Fettsäure	22,0	16,8	27,2	19,5	35,0	0,3
Gesamtausbeute in %	64,2	54,2	78,3	75,4	83,9	73,6
Verluste an Fettsäure in %	35,8	45,8	21,7	24,6	16,1	26,4

kleiner wird. Der Gesamtdurchsatz an Salpetersäure sinkt mit steigender C-Zahl; man findet also relativ kürzere Reaktionszeiten. Die Tabelle zeigt das Verhalten der Gesamtausbeuten in Abhängigkeit von der C-Zahl. Bei Berücksichtigung der oben erwähnten, die Ausbeute beeinflussenden Faktoren, wie Salpetersäurekonzentration, Molverhältnis, Temperaturlage und Reaktionsdauer, nimmt die Gesamtausbeute mit steigender C-Zahl zu.

Die in Tabelle 5 zusammengestellte Versuchsreihe wurde bei wesentlich kürzeren Zeiten mit 50 %-iger und 40 %-iger Salpetersäure durchgeführt. Wie man sieht, ist es für die Gesamtausbeute ziemlich gleichgültig, ob man mit 50 %-iger oder 40 %-iger Salpetersäure arbeitet.

Tabelle 5

Apparatur: Rührwerk (Inhalt 2 Liter)

	Versuch-Nr.								
	47	49	65	47a	47b	47c	47d	51	61
C-Zahl der Fettsäure	6	6	6	6	6	6	6	6	6
Konzentration der Salpetersäure	50	50	50	50	50	50	50	40	40
Molverhältnis Fettsäure : Salpetersäure	1:3	1:3	1:3	1:3,6	1:3	1:3	1:3	1:3	1:3
mittlere Temperatur °C	135	160	135	135	135	135	135	135	160
Dauer in Stunden	6	5,5	3	3,5	3	3	2,5	7,5	5,5
Ausbeute in % der Theorie:									
Nitrosäuren	8,5	19,1	10,4	7,4	8,4	9,7	11,0	8,1	9,2
Dicarbonsäuren	3,8	8,0	2,7	2,3	2,6	1,6	1,3	3,7	7,4
unveränderte Fettsäure	67,5	26,0	59,7	69,9	81,3	60,8	58,7	61,0	35,6
Gesamtausbeute in %	79,8	53,1	72,8	79,6	92,3	72,1	71,0	72,8	52,2
Verluste an Fettsäure in %	20,2	46,9	27,2	20,4	7,3	27,9	29,0	27,2	47,8

Tabelle 6

Apparatur: Rührwerk (Inhalt 2 Liter)

	Versuch-Nr.					
	48	50	48a	66	52	62
C-Zahl der Fettsäure	7	7	7	7	7	7
Konzentration der Salpetersäure	50	50	50	50	40	40
Molverhältnis Fettsäure : Salpetersäure	1:3	1:3	1:3	1:3	1:3	1:3
mittlere Reaktionstemperatur °C	135	160	135	135	135	160
Dauer in Stunden	3,5	3	5,5	3	5	3,5
Ausbeute in % der Theorie:						
Nitrosäuren	19,3	26,6	25,1	12,9	11,0	23,1
Dicarbonsäuren	5,0	11,9	2,7	1,0	3,8	11,1
unveränderte Fettsäure	60,7	35,5	45,6	64,7	69,4	39,9
Gesamtausbeute in %	85,0	74,0	73,4	78,6	84,2	74,1
Verluste an Fettsäure in %	15,0	26,0	26,6	21,4	15,8	25,9

Eine Verkürzung der Reaktionsdauer von 6 auf 3 Stunden brachte auch keine ersichtlichen Vorteile. Wiederum liegen die Gesamtausbeuten der bei 160° gefahrenen Versuche wesentlich tiefer. Bei sonst gleichen Versuchsbedingungen erhält man für die Capronsäure bei Temperaturen um 135° Gesamtausbeuten von durchschnittlich 74,7 %, bei 160° etwa solche von 52,7 %.

Die folgende Tabelle 6 umfaßt Nitrierungsversuche mit Önanthensäure. Der Durchschnitt der Gesamtausbeuten der bei 135° gefahrenen Versuche liegt bei Önanthensäure bedeutend höher als bei Capronsäure. Er beträgt 80,3 %. Dagegen liefern Versuche bei 160° Gesamtausbeuten um durchschnittlich 74 %.

In Tabelle 7 sind 2 Nitrierungen mit Caprylsäure und eine mit Palmitinsäure aufgeführt. Die Schäumwirkung ist bei der Nitrierung der Palmitinsäure besonders stark, so daß der Versuch nicht bis zu Ende durchgeführt werden konnte. Der Versuch wurde in der Absicht durchgeführt, um die mit steigender Kettenlänge leichtere Nitrierbarkeit der Fettsäuren zu demonstrieren. Wesentliche Unterschiede

Tabelle 7

Apparatur: Rührwerk (Inhalt 2 Liter)

50 %-ige Salpetersäure, Molverhältnis 1:3, Temperatur 135° C

	Versuch-Nr.		
	63	67	64
C-Zahl der Fettsäure	8	8	16
Dauer in Stunden	6	3	8,5
Ausbeute in % der Theorie:			
Nitrosäuren	27,6	23,2	-
Dicarbonsäuren	7,5	4,1	-
unveränderte Fettsäure	33,5	54,8	-
Gesamtausbeuten in %	68,6	82,1	-
Verluste an Fettsäure in %	31,4	17,9	-

in den Gesamtausbeuten sind aus den beiden angeführten Versuchen an Caprylsäure mit verschiedenen Reaktionszeiten nicht zu erkennen. Es ist anzunehmen, daß bei Versuch 63 ein Analysenfehler vorliegt und dadurch zu niedrige Gesamtausbeute vorgetäuscht wird. Später wird mit Erfolg gezeigt werden, daß mit steigender C-Zahl tatsächlich die Gesamtausbeuten ansteigen.

Auf Grund der zunächst unsicheren Analysemethoden, die späterhin im analytischen Teil beschrieben werden, ist es nicht möglich, alle Nitrocarbonsäureausbeuten miteinander zu vergleichen. Von Tabelle 5 an jedoch sind die Ausbeuten richtig erfaßt.

Bei mittleren Temperaturen um 135° erhält man bei der bisher beschriebenen Versuchsanordnung im Durchschnitt 9 % Ausbeute an Nitrocapronsäure, bei der Onanthensäure liegen die Ausbeuten an Nitroonanthensäure um durchschnittlich 18 %. Die Ausbeuten an Nitrocaprylsäure liegen noch höher und zwar um 25 %. Die Versuchsergebnisse sind, von der Reaktionsdauer abgesehen, auf sonst gleiche Versuchsbedingungen bezogen.

Eine Bilanz der Dicarbonsäureausbeuten ist wegen des sekundären Interesses dieser bei der Nitrierung von Fettsäuren entstehenden Oxydationsprodukte nur in einzelnen Fällen aufgestellt. Die Tabellen zeigen, daß die Hauptfaktoren zur Bildung der Dicarbonsäuren vor allen Dingen ein zugunsten der Salpetersäure verschobenes Molverhältnis und eine erhöhte Temperatur sind. Daneben macht sich die Reaktionszeit auch stark bemerkbar. Bei einer mittleren Reaktionstemperatur von 135° und einem Molverhältnis von 1:3, sowie bei Reaktionszeiten von 3 - 6 Stunden ist die Ausbeute an Dicarbonsäuren durchschnittlich 2,4 %, bei Reaktionszeiten von 6 - 12 Stunden liegt der Wert schon um 12 %. Auffallende Unterschiede zwischen den mittleren Dicarbonsäureausbeuten bei der Nitrierung von Fettsäuren verschiedener C-Zahl bestehen nicht. Die Zusammensetzung der erhaltenen Dicarbonsäuregemische selbst wird im analytischen Teil behandelt.

Wie die Gesamtausbeuten selbst, so sind auch die Verluste an eingesetzter Fettsäure ein wesentlicher Faktor für die Rentabilität einer Fettsäurenitrierung. Bei den in den Tabellen unter Gesamtausbeuten zu findenden Werten fehlen die sogenannten "leichten Bestandteile", die durch Spaltung während der Nitrierung entstehen. Sie finden sich am Schluß der Nitrierung zusammen mit der verbrauchten überdestillierten Salpetersäure als obere Schicht. Um zu richtigen Verlustwerten zu gelangen, wurden diese leichten Bestandteile in richtigem Verhältnis den übrigen Reaktionsprodukten hinzuge-rechnet. Der Rest von 100 gibt dann die eigentlichen Verluste an. In Tabelle 8 sind die Verluste an eingesetzter Fettsäure zusammen mit der Stickstoffbilanz für einige Versuche zusammengestellt.

T a b e l l e 8 .

Apparatur: Rührwerk (2 l)

	Versuchsnummer									
	47	49	51	61	65	48	50	48a	62	66
C-Zahl der Fettsäuren	6	6	6	6	6	7	7	7	7	7
Konzentration der Salpetersäure in %	50	50	40	40	50	50	50	50	40	50
Molverhältnis Fettsäure : Salpetersäure	1:3	1:3	1:3	1:3	1:3	1:3	1:3	1:3	1:3	1:3
Mittlere Reaktionstemperatur	135	160	135	160	135	135	160	135	160	135
Dauer in Stunden	6	6	7.5	5.5	3	3.5	3	5.5	3.5	3
Ausbente an leichtem Bestandteilen	3.4	3.0	3.4	2.0	4.1	4.8	2.6	1.6	2.2	8.3
Verluste an Fettsäure	16.9	44.0	23.8	45.8	23.2	10.3	23.3	25.0	23.7	13.0
% N in der Nitrosäure	2.9	6.4	2.7	3.1	3.4	6.5	-	8.4	7.7	4.3
% N in der abdestillierten Salpetersäure	65.5	34.3	78.6	27.0	66.0	64.7	-	49.5	33.3	63.2
% N Verlust	31.7	59.3	19.1	69.9	30.6	28.8	-	42.1	59.0	32.5

Die durchschnittlichen Verluste an Capronsäure bei Reaktionstemperaturen um 135° betragen etwa 27 %, bei Reaktionstemperaturen um 160° etwa 45 %. Für Unanthsäure sind die Verluste, entsprechend den höheren Gesamtausbeuten, geringer. Sie betragen für 135° durchschnittlich 16,1 %, für 160° 23,5 %. Aufschlußreich ist das Verhältnis von Nitrocarbon säureausbeute zu Fettsäureverlust. In der Tabelle 9 sind die errechneten Durchschnitte für die Fettsäureverluste mit den aus den Tabellen 5 und 6 ersichtlichen Nitrocarbon säureausbeuten ins Verhältnis gesetzt.

Tabelle 9

Fettsäure	$^{\circ}\text{C}$	Ausbeute an Nitro- säure : Verlust an Fettsäure	Stickstoff in Nitro- säure : Stickstoff in Salpetersäure
Capronsäure	135	1 : 3	1 : 9
"	160	1 : 3,2	1 : 13,5
Unanthsäure	135	1 : 0,84	1 : 5,4
"	160	1 : 0,95	1 : 7,7

Wie Tabelle 8 zeigt, wird nur ein kleiner Teil der für die Nitrierung benötigten Salpetersäuremenge als Nitrogruppe gebunden. Für die Capronsäure beträgt dieser Anteil 3,7 %, während bei der Unanthsäure die Verhältnisse etwas günstiger liegen. Der Anteil der hier gebundenen Salpetersäure beträgt etwa 6,7 %. Erstaunlich hoch sind überall die Salpetersäureverluste. Ein Durchschnitt der in Tabelle 8 aufgeführten Zahlen ergibt einen Wert von 41,4 % der eingesetzten Salpetersäure. Für die Stickstoffbilanz mag hierbei wiederum das Verhältnis von dem als Nitrogruppe gebundenen Stickstoffverlusten als Maßstab gelten.

6. Zusammenfassung der Versuche.

Die bisher beschriebenen Versuche sind als Vorversuche zu werten. Sie wurden analog dem Grundmannschen Verfahren zur Nitrierung höhermolekularer Paraffinkohlenwasserstoffe mit mehr oder weniger Abänderungen durchgeführt. Die Änderungen der Versuchsanordnung bestanden vorwiegend in der etwas andersartigen Salpetersäurezufuhr und in der Form des Reaktionsgefäßes. (Rührgefäß). Die Versuchsbedingungen wurden so variiert, daß die Temperatur um $30 - 40^{\circ}$ erniedrigt wurde (135°) und ein Molverhältnis von 1 : 2 bis 1 : 3 gewählt wurde. Die erwähnten veränderten Versuchsanordnungen stellen, wie aus dem dargelegten Material hervorgeht, die relativ

günstigsten Möglichkeiten für eine Fettsäurenitrierung in flüssiger Phase durch Einleiten von Salpetersäuredampf dar. Es wird also nicht möglich sein, wesentlich günstigere Ergebnisse zu erzielen. Dagegen sind bei der Auswertung der Versuchsergebnisse alle jene ungünstigen Einflüsse und Zusammenhänge sichtbar geworden, die einerseits für die geringen Ausbeuten, andererseits für die hohen Verluste verantwortlich zu machen sind. Vor allen Dingen ist eine lange Reaktionsdauer bei hoher Temperatur zur Erzielung vernünftiger Ausbeuten zu vermeiden. Weiterhin soll das Molverhältnis möglichst weitgehend zugunsten der Fettsäure herabgesetzt werden. Zum Vergleich wurden Fettsäuren mit verschiedener C-Zahl ($C_6 - C_8$) nitriert und die Versuchsergebnisse miteinander verglichen. Es zeigte sich, daß sich mit steigender C-Zahl sowohl die Gesamtausbeuten als auch die Ausbeuten an Nitrosäuren bessern, während die Fettsäureverluste mit zunehmender C-Zahl geringer werden.

Bei der Stickstoffbilanz zeigte sich die Tatsache, daß mit steigender C-Zahl der Versuchsfettsäure ein zunehmender Prozentsatz als Nitrostickstoff gebunden wird, obgleich das Verhältnis von Nitrostickstoff zur gesamten eingesetzten Stickstoffmenge auch bei höheren C-Zahlen sehr ungünstig ist.

Im Abschnitt II werden Methoden, beschrieben, die dargelegten Verhältnisse günstiger zu gestalten.

II. Kontinuierliches Verfahren.

1. Versuchsanordnung.

Für eine zweckmäßigere Führung der Nitrierung von Fettsäuren in flüssiger Phase müssen nach den beschriebenen Vorversuchen folgende Überlegungen richtunggebend sein:

Der durch die Temperatur hervorgerufene Zerfall findet vor allem an den Flächen des Wärmeüberganges statt, das sind die Beheizungsflächen des von außerhalb beheizten Systems. Es sind die der Beheizungsfläche unmittelbar benachbarten Schichten, in denen sich der Zerfall abspielt. Daher muß eine weitgehende Herabsetzung, wenn nicht eine völlige Unterbindung, der Wärmezufuhr von außen gefordert werden.

Die Aufrechterhaltung der Reaktionstemperatur wird durch eine weitgehende Ausnutzung der Reaktionswärme im eigenen System ermöglicht. Man muß die Reaktionsgeschwindigkeit so groß wählen, daß die Wärme-

menge zur Aufrechterhaltung der Temperatur innerhalb des Systems und zur Deckung der Wärmeabstrahlung nach außen genügt. In unserem Falle war es dafür notwendig, auf höhere Reaktionstemperaturen überzugehen ($160 - 180^{\circ}$), da sonst die Reaktionsgeschwindigkeit zu klein ist.

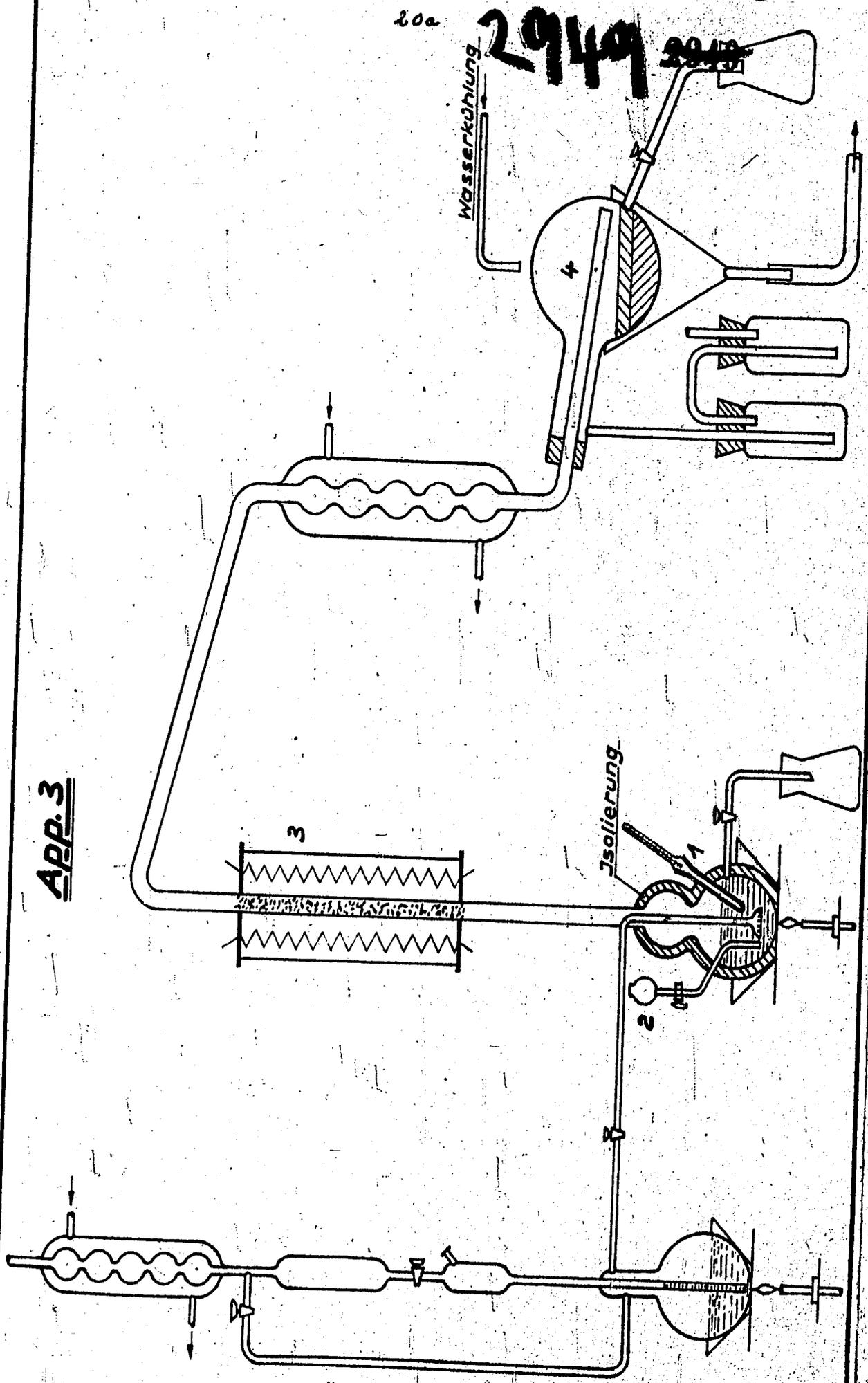
Eine weitere Forderung mußte die Herabsetzung der Verweilzeit der Nitrosäure im beheizten Reaktionsraum sein. Das Minimum der in den Vorversuchen erreichten Verweilzeiten war etwa 3 Stunden. Es mußte angestrebt werden, Verweilzeiten von $\frac{1}{4} - \frac{1}{2}$ Stunde zu erreichen. Dieses Ziel ließ sich nur durch einen kontinuierlichen Betrieb verwirklichen. Wie aus Abbildung 3 zu erkennen ist, wird im Reaktionsgefäß (1) die Fettsäure durch Salpetersäuredampf nitriert. Von (2) läuft dauernd Fettsäure in dem Tempo nach, daß die oben geforderte Verweilzeit eingehalten wird. Die nicht verbrauchte Salpetersäure zieht über den Dephlegmator (3) ab. Die Temperatur des Dephlegmators ist so eingestellt, daß die Salpetersäure eben noch abziehen kann, während die mitgerissene Fettsäure kondensiert wird und nach (1) zurückläuft. Die warme Fettsäure aus dem Dephlegmator kühlt das System nur wenig ab, sodaß nur geringe Wärmemengen von außen zugeführt zu werden brauchen. Die mit der Salpetersäure abgeführte Fettsäure findet sich in der Vorlage (4) wieder und kann über (2) wieder eingesetzt werden. Die mit der Nitrosäure abgezogene, nicht umgesetzte Fettsäure wird, wie später beschrieben wird, durch Destillation zurückgewonnen und dann ebenfalls eingesetzt werden.

2. Auswertung.

Ausbeuten und Verluste zeigt Tabelle 10. Die Versuche sind sämtlich mit Capronsäure durchgeführt. Nach der Tabelle sind die durchschnittlichen Nitrosäureausbeuten für Capronsäure 12,0 %, die durchschnittlichen Verluste an Fettsäure 6,7 %; das durchschnittliche Verhältnis Ausbeute an Nitrosäure zu Verluste an Fettsäure beträgt also 1 : 0,56. Die besten Werte ergeben sich für Versuche mit dem Molverhältnis von etwa 1 : 1. Der Versuch FD 20 erreicht mit 14,8 % Ausbeute an Nitrosäure und einem Verlust von 5 % eines der günstigsten Ergebnisse. Das Verhältnis von Nitrosäureausbeute zu Fettsäureverlust ist mithin 1 : 0,34. Bei einem 100 %-igen Umsatz der Fettsäure müßte man also mit einem Verlust von 25,2 % Fettsäure rechnen. Ein Vergleich mit den Versuchsergebnissen von Tabelle 9 zeigt in Tabelle 11 den Vorteil des neuen kontinuierlichen

20a

2949 2049



APP. 3

Wasserkühlung

Isolierung

3

4

2

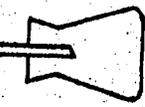
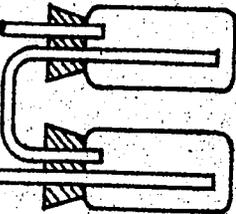


Tabelle 10.

Apparatur s. Abb. 3 Capronsäure mit 65 %-iger Salpetersäure.

	Versuchsnummer										
	FD 17	FD 18	FD 19	FD 20	FD 22	FD 23	FD 24	FD 25	FD 26		
Molverhältnis Fettsäure:Salpetersäure =	0.66	0.98	0.98	1.11	1.15	0.64	0.22	0.74	0.98		
Mittlere Reaktionstemperatur °C	163	164	171	170	171	171	172	168	169		
Verweilzeit im Reaktionsraum in Min.	13.5	17.2	17.8	17.8	18.0	18.0	18.0	18.0	13.6		
Ausbeuten in % der Theorie											
Nitrosäure	8.6	11.5	13.5	14.8	15.5	13.5	8.0	14.5	7.9		
Fettsäure	85.9	77.3	78.9	80.0	75.5	80.0	83.0	80.8	89.0		
Verluste	5.5	11.2	7.6	5.2	9.0	6.5	9.0	4.7	3.1		
Ausbeute Nitrosäure:Verluste = I:	0.64	0.97	0.55	0.35	0.59	0.48	1.1	0.35	0.39		
% Stickstoff wird gefunden:											
in Nitrosäure	13.0	11.6	13.8	13.4	13.5	21.0	37.1	19.6	8.1		
in unverändert. Salpetersäure	26.0	44.3	52.7	43.9	40.7	39.8	30.2	32.1	35.6		
als Verlust	61.0	43.9	33.5	42.7	45.8	39.2	32.7	48.3	56.3		
Stickstoff in Nitrosäure:Stickstoff-Verlust = I:	4.7	3.7	2.4	3.2	3.4	1.9	0.9	2.5	6.9		

Verfahrens. Mit steigender C-Zahl werden die Nitrierungsergebnisse immer günstiger. (Siehe Tabelle 12). Eine Anwendung des kontinuierlichen Verfahrens auf höhermolekulare Säuren als die Caprylsäure konnte noch nicht durchgeführt werden, da geeignete reine Fettsäurefraktionen fehlten. Ein Versuch mit Palmitinsäure mußte wegen starken Schäumens vorzeitig abgebrochen werden, zeigte jedoch die mit steigender C-Zahl leichtere Nitrierbarkeit, die sich durch eine stark exotherme Reaktion bemerkbar machte.

Tabelle 11

Fettsäure	Chargenweise Nitrierung		kontinuierliche Nitrierung	
	% N.S. Ausb. : % Verlust	% N in N.S. : % N Verl.	% N.S. Ausb. : % Verlust	% N in N.S. : % N Verl.
Capronsäure	1 : 3	1 : 9	1 : 0,56	1 : 2,7
Önanthsäure	1 : 0,84	1 : 5,4	1 : 0,22	1 : 2,3
Caprylsäure			1 : 0,11	1 : 2,3

Tabelle 12

Apparatur siehe Abb. 3. 65 %-ige Salpetersäure

	Versuch-Nr.					
	FD 27	FD 28	FD 29	FD 31	FD 32	FD 33
C-Zahl der Fettsäure	7	7	7	8	8	8
Molverhältnis Fettsäure : Salpetersäure	1:0,71	1:1,37	1:1,07	1:1,01	1:0,88	1:1,03
Temperatur ° C	165	188	184	186	186	186
Verweilzeit in Minuten	16,7	12,7	12,3	13,0	16,0	15,0
% Ausbeute:						
Nitrosäure	13,3	19,9	20,0	22,0	17,4	22,1
Fettsäure	83,5	75,9	76,1	76,3	82,3	73,5
Fettsäureverluste	3,2	4,2	3,9	1,7	0,3	4,4
% Stickstoff:						
in Nitrosäure	18,8	14,6	18,7	21,7	19,7	21,5
in dest. Salpetersäure	34,2	43,5	37,7	28,2	31,7	33,0
als Verluste	47,0	31,9	43,6	50,1	48,6	45,5

Über die Menge und Art der bei der Fettsäurenitrierung entstehenden Nebenprodukte gibt die Aufarbeitung der rohen Nitrosäuren und die Analyse der Reaktionsgase Auskunft.

Unter den Reaktionsprodukten findet man bei dem kontinuierlichen Verfahren nur verhältnismäßig wenig Dicarbonsäuren. Ihr Anteil beträgt etwa 1 - 2 % und ist in den vorliegenden Tabellen nicht berücksichtigt worden, da alle Werte nach der Dichte des rohen Nitrofettsäuregemisches berechnet wurden. Wir stellten nämlich fest, daß beim Aufarbeiten der Rohnitrosäuren wegen der nicht ganz unbedeutlichen Wasserlöslichkeit der Nitrosäure Verluste eintreten, die die Ergebnisse fälschen und zogen deshalb die Berechnung aus der Dichte des Rohproduktes vor.

Neben Dicarbonsäuren fanden wir in den wässrigen Auszügen auch geringe Mengen Ketocarbonsäuren, die ein Zwischenprodukt beim Nitrosäureabbau durch Salpetersäure darstellen. Die Mengen sind aber so gering, daß eine quantitative Erfassung nicht in Betracht kommt. Die als "Fettsäureverluste" bezeichneten Anteile werden auf den oxydativen Abbau durch Salpetersäure zurückgeführt. Teilweise beruht der Zerfall aber auch auf bloßer thermischer Einwirkung. Zersetzungsversuche von Nitrosäuren durch längeres Verweilen bei erhöhter Temperatur bestätigen das.

Es wurden 200 g rohe Nitroönanthsäure mit einem Stickstoffgehalt von 5,45 % und einer Dichte von 1,1433 mehrere Stunden bei 135° gerührt. Nach der Behandlung fanden sich 183 g wieder. Die Dichte war auf 1,1320 gesunken, der Stickstoffgehalt betrug 4,45 %. Die Differenz im Stickstoffgehalt entspricht einer Menge von 2,71 g Stickstoff. Die übrigen 14,3 g Verluste müssen sich aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammensetzen. Als Zersetzungsgase müssen also auch Kohlendioxyd oder Kohlenmonoxyd auftreten. Tatsächlich ist unter den Reaktionsgasen einer Fettsäurenitrierung Kohlendioxyd in wechselnden Mengen zu finden. Nach den Ergebnissen des kontinuierlichen Verfahrens ist in den Reaktionsgasen ein kleinerer Gehalt an Kohlendioxyd zu vermuten als bei den Chargenversuchen. Analysen haben das bestätigt. In der Tabelle 13 sind Kohlendioxydgehalte von Reaktionsgasen aus Chargenversuchen denen nach dem kontinuierlichen Verfahren erhaltenen gegenübergestellt. In der gleichen Tabelle findet man die zugehörigen Stickoxydgehalte. Die Reaktionsgase bestehen vornehmlich aus Stickoxyd.

Stickstoffdioxid entsteht primär so gut wie garnicht. Dagegen enthält das Restgas einen kleinen Anteil Stickoxydul, wie die Bestimmung der Gasdichte ergab. Weiterhin besteht die Wahrscheinlichkeit, daß bei der Zersetzung der Nitrosäuren mit primärer Nitrogruppe Hydroxylamin abgespalten wird, das sich unter Einfluß der Salpetersäure sofort unter Stickoxydulbildung zersetzt. Die Tabelle zeigt deutliche Unterschiede in den Kohlendioxydgehalten

Tabelle 13

Vers. Nr.	C-Zahl	Bemerkungen	Vol. %			
			CO ₂	NO ₂	NO	Rest
7	8	Fettsäure Chargenbetrieb	18,2	-	40,8	41,0
9	16	" "	15,6	-	0,8	83,6
9a	7,5	" "	18,5	-	36,4	45,1
14	8,6	" "	16,3	-	40,8	57,1
38	7	Fettsäure.kontin.Vers.Beginn	9,0	-	67,6	23,4
38	7	" " Ende	8,4	-	68,6	23,0
39	7	" " Mitte	7,0	-	63,0	30,0
39	7	" " Ende	5,6	-	69,9	24,5
43	11,5	Paraffin kontin.	2,2	-	67,8	30,0

der Spaltgase aus dem Chargenbetrieb und aus dem kontinuierlichen Verfahren. Wegen der größeren Kohlenstoffverluste beim Chargenbetrieb müssen auch die Kohlendioxydgehalte der Spaltgase höher sein. Wichtig für eine eventuelle Wiedergewinnung der Salpetersäure sind die viel günstigeren Stickoxydhalte beim kontinuierlichen Verfahren. Der Gehalt an Stickoxydul, das nicht mehr zu Salpetersäure verarbeitet werden kann, ist auch beim kontinuierlichen Verfahren noch ziemlich beträchtlich. Vergleichsweise sind die Werte aus einer Paraffinnitrierung nach dem kontinuierlichen Verfahren angeführt. Die viel größere Stabilität der Nitroparaffine zeigt sich hier besonders deutlich an dem geringen Kohlendioxydinhalt der Restgase.

Es interessierte uns, ob das kontinuierliche Verfahren auch zur Nitrierung höhermolekularer Paraffine geeignet ist und ob es dem Verfahren nach Grundmann eventuell überlegen ist. Mehrere Versuche wurden daher mit Paraffinfraktionen in der gleichen Art wie mit Fettsäuren durchgeführt. Wir benutzten Fraktionen von hydriertem Fischer-Tropsch-Benzin. In Tabelle 14 sind die Ergebnisse zusammengestellt.

Tabelle 14

Apparatur Abb. 3, 65 %-ige Salpetersäure, Temperatur 180 - 190°

	Versuch-Nr.		
	FD 40	FD 42	FD 43
mittlere C-Zahl	11	12	11,5
Verweilzeit in Minuten	17	28	25
% Nitroparaffin	27,5	37,8	28,2
% Paraffin	68,2	57,1	59,2
% Verlust	4,3	5,1	12,6
% Stickstoff:			
in Nitroparaffin	21,3	24,1	20,2
in Salpetersäure	24,0	25,6	27,3
als Verlust	54,7	50,3	52,5

An dem Reaktionsverlauf bemerkte man, daß die Wärmeverhältnisse beim Undecan nicht so günstig liegen, daß bei einer Reaktions-temperatur von 180° die Reaktion durch eigene Wärme unterhalten werden könnte. Für Dodecan sind die Verhältnisse schon günstiger (FD 42). Hierbei konnte nach 1/2 Stunde die Außenbeheizung ganz eingestellt werden. Das Reaktionsgemisch muß scheinbar über eine gewisse Konzentration an Nitroverbindungen verfügen, damit ein hinreichend schneller Umsatz zu Nitroparaffinen möglich ist. Dieselbe Erscheinung wurde an Fettsäuren beobachtet. Grundsätzlich sind längere Moleküle, ganz gleich ob Fettsäure oder Paraffin, der Nitrierung zugänglicher. Während die auflockernde Gruppe des Carboxyls bei der Fettsäure so fördernd auf die Nitrierung wirkt, daß schon die Önanthsäure ohne weitere äußere Wärmezufuhr nitriert werden kann, gelingt dies erst bei dem Dodecan. Es bedarf also einer beträchtlich längeren Kette, um bei Paraffinen dieselbe Reaktionsbereitschaft wie bei Fettsäuren zu finden.

C. Analyse und Konstitutionsermittlung.

I. Analyse.

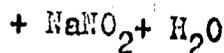
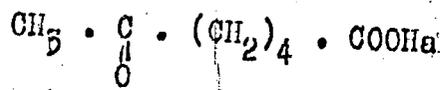
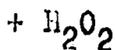
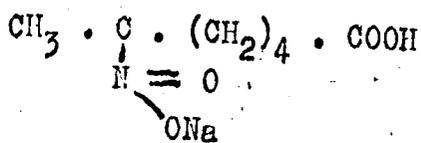
1. Stickstoffbestimmung.

Die Analyse der Reaktionsprodukte aus der Nitrierung der Fettsäuren bereitet nicht geringe Schwierigkeiten. Eine grobe Trennung der Rohprodukte durch Lösungsmittel ist wegen der zu großen Verwandtschaft von Nitrosäuren und Fettsäuren weitgehend unmöglich; die

reinen Nitrosäuren aus dem Gemisch mit Fettsäuren zu isolieren, ist bisher nicht gelungen; es ist nur durch Abdestillieren der Fettsäure eine Anreicherung zu erzielen. Eine Bestimmung der Nitrosäure läuft, abgesehen von einer physikalischen Methode, der Dichtebestimmung, auf eine Stickstoffbestimmung hinaus. Die Methode der Verbrennung nach Dumas bewährt sich auch bei Nitrocarbonsäuren, jedoch verlangt eine Nitrosäure eine langsamere Verbrennung als sonstige stickstoffhaltige organische Substanzen. Dabei besteht die Gefahr der unvollständigen Verbrennung; die Temperatur muß verhältnismäßig hoch gehalten werden. Geeigneter und schneller durchzuführen ist die Bestimmung nach Ter Meulen und Heslingas⁽²⁴⁾. Hierbei wird der Stickstoff an Nickelkontakten zu Ammoniak hydriert und durch Titration bestimmt. Die Ergebnisse nach dieser Methode sind gut. Uns erscheint diese Methode als geeignete. Versuche, den Stickstoffgehalt nach der Methode von Kjeldahl zu ermitteln, misslingen. Sofort nach Zugabe der Schwefelsäure tritt eine Schwarzfärbung ein, die sich auch nach Tagen nicht mehr aufhellt. Wenn man dennoch versucht, die Analyse zu Ende zu führen, so kommt man zu unbrauchbaren Ergebnissen. Die Reduktion der Nitrogruppe nach Devarda führt bei Nitrocarbonsäuren ebenfalls nicht zum Ziel. Es wird zwar ein Teil als Ammoniak abgespalten, doch verläuft die Reaktion nicht quantitativ.

Auf der Suche nach einer anderen geeigneten Methode der Stickstoffbestimmung zur Ermittlung des Nitrosäuregehaltes wurden die Angaben von Grundmann²⁾ über die Überführung eines Nitroparaffins in ein Keton durch oxydativen Abbau unter Bildung von Alkalinitrit auf ihre Anwendbarkeit für Nitrosäuren überprüft. Es sollte dabei festgestellt werden, ob es möglich ist, die Nitrogruppe quantitativ als Alkalinitrit abzuspalten und darauf eine Stickstoffbestimmung nach Devarda aufzubauen. Das Ergebnis war zufriedenstellend. Man geht dabei folgendermaßen vor:

1 g Rohnitrosäure wird mit 4 g Natronlauge in möglichst wenig Wasser gelöst, die Lösung in ein hohes Becherglas gebracht, sodaß ebener Boden bedeckt ist. Hierauf setzt man nach und nach 30 %-iges Wasserstoffsuperoxyd zu, bis die Färbung der Lösung von Orange auf farblos umgeschlagen ist. Erst dann ist die Gewißheit vorhanden, daß keine Nitroverbindung, die sich durch die orangerote Färbung des Aci-Salzes zu erkennen gibt, mehr vorhanden ist und sich alle Nitrogruppen nach der Gleichung:



umgesetzt haben. Das gebildete Alkalinitrit wird in alkalischer Lösung unter Zusatz von 25 cm³ 50 %-iger Lauge durch Devarda'sche Legierung (4 g auf 1 g Nitrosäure) reduziert und das Ammoniak in der üblichen Weise bestimmt.

Elementaranalysen:

Nach Dumas:	4,30 % N ₂
neue Methode:	4,38 % N ₂
" " :	4,45 % N ₂

Die Dauer einer Bestimmung beträgt 4 bis 6 Stunden.

2. Bestimmung durch Titration.

Es wurde versucht, die Nitrocarbonsäuren neben den Fettsäuren acidimetrisch zu ermitteln. Werden die Gemische von Nitrocarbonsäure und Fettsäure mit 1/2 ~~n~~ Lauge unter Zusatz von Phenolphthalein als Indikator titriert, so erhält man keinen scharfen Umschlagspunkt, weil nach Neutralisation der Carboxylgruppe sofort die Aciform der Nitrogruppe reagiert und sich laufend aus der Neutralform der Nitrogruppe nachbildet. Die Folge davon ist ein dauerndes Verblässen der Rotfärbung. Zur Vermeidung dieser Erscheinung wäre daran zu denken, den P_H-Bereich des Indikators zu verändern. Thymolphthalein, das im stärker alkalischen Gebiet umschlägt, zeigt aber die gleiche Erscheinung.

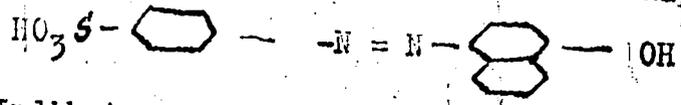
Versucht man durch überschüssiges Alkali, die Carboxylgruppen einschließlich der Aciform der Nitrogruppe zu neutralisieren und dann das überschüssige Alkali in einem Zuge zurückzutitrieren, so kommt man auch wegen Rückbildung der Aciform in die Neutralform nicht zum Ziel; es zeigt sich kein scharfer Umschlagspunkt. Weiterhin wurden durch überschüssiges Alkali die Carboxyl- und Acigruppe abgesättigt und nun aus den Salzen durch starke titrierte Mineralsäure (1/2 n H₂SO₄) die Carboxylgruppe und die Aciform unmittelbar in Freiheit gesetzt. Sodann wurde unter Eiskühlung in einem Zuge mit Phenolphthalein als Indikator titriert. Auch diese Methode lieferte keine brauchbaren Werte.

Bei präparativen Arbeiten war bemerkt worden, daß durch Natriumbicarbonatlösung wohl die Carboxylgruppe nicht aber die Nitrogrup-

935A

pe neutralisiert wird. Es stellt sich dabei ein P_H -Wert von 7,5 bis 8,1 ein. Jedoch scheiterte die Titration mit 1 n Natriumcarbonatlösung am Nichterkennen des genauen Umschlagspunktes durch den störenden Einfluß der freiwerdenden Kohlensäure und das Fehlen eines geeigneten Indikators, der in diesem kleinen P_H -Bereich umschlägt. Titrationsen mit Natriumcarbonat sind, abgesehen von der stärkeren Alkalität, ebenfalls wegen der freiwerdenden Kohlensäure nicht möglich.

Das Tropäolin 000, Sulfanilsäure-azo- α -naphthol,



als Indikator, dessen Umschlaggebiet bei etwa P_H 6 - 7 liegt, müsste es ermöglichen, die Carboxylgruppe richtig zu erfassen, doch ist durch Versuche eine so große Fehlergrenze festgestellt worden, daß auch diese Methode zur Bestimmung von Nitrofettsäuren für genauere Ansprüche versagt. Mittels Tropäolin 000 ist es zwar möglich, die Carboxylgruppen von Nitrosäure und Fettsäure gemeinsam zu titrieren, jedoch muß der Rechnung wegen gefordert werden, daß sowohl Fettsäure als auch Nitrosäure von einheitlicher und einander gleicher Kettenlänge sind. Das konnte bei unseren Produkten nicht vorausgesetzt werden. Außerdem befinden sich je nach den Reaktionsbedingungen kleine Mengen von Neutralstoffen wie Nitroparaffine und Ketone im Reaktionsprodukt. Diese Mengen genügen aber, um Werte zu finden, die von den wahren Nitrosäuregehalten beträchtlich abweichen. Bei der Titration mit Tropäolin 000 wurde folgendermaßen vorgegangen:

Es wurden Mengen von etwa 0,5 g zur Analyse eingewogen und in einem Gemisch von 25 cm³ Methanol und 25 cm³ Wasser gelöst. Nach Zugabe von 3 Tropfen des Indikators, titriert man mit 1/10 n Natronlauge in einem Zuge von orange auf purpurnöt.

Das Berechnungsbeispiel gilt für ein Gemisch reiner Nitroönanthsäure und Önanthsäure.

Bei der Titration beträgt der Faktor für Nitroönanthsäure 0,0175, für Önanthsäure 0,013. Man titriert x cm³ für die Nitrosäure und (a - x) cm³ für die Fettsäure, wenn a die gesamte Menge titrierter Lauge ist. Es gilt die Gleichung:

$$x \cdot 0,0175 + (a - x) \cdot 0,013 = E$$

$$x = \frac{E - 0,013 \cdot a}{0,0045} ; \% \text{ Nitrosäure} = \frac{x \cdot 1,75}{E}$$

Das Verfahren, das nur Wert hat, wenn die einheitliche Kettenlänge von Nitrosäuren und Fettsäure gewährleistet ist, ist zur Berechnung der Werte von Tabelle 2 angewandt worden. Die Nitrosäuregehalte sind alle zu hoch.

3. Verschiedene Bestimmungsmethoden.

Grundmann konnte zur Bestimmung der Nitroparaffine den Weg über die bei der Oxydation entstehenden Ketone wählen, was bei den Nitrosäuren nicht möglich ist, da sich die freiwerdenden Ketosäuren teilweise sofort zersetzen oder aber wegen der starken Wasserlöslichkeit sich nur unvollkommen isolieren lassen. In der alkalischen Lösung, die durch Oxydation der Acisalze der Nitrosäure erhalten wurde, liegen die ketosauren Salze vor. Säuert man nun mit Mineralsäure an, so scheiden sich die Fettsäuren aus ihren Salzen ab, während die stabilen Ketosäuren in die wässrige Schicht gehen, die instabilen aber in Kohlendioxyd und sonstige Spaltprodukte zerfallen. Der Weg, auf diese Weise zu dem wahren Nitrosäuregehalt zu gelangen, war also nicht möglich.

Folgender Weg zur Isolierung der Nitrosäure wurde noch beschrieben. Hat man die Acisalze der Nitrosäuren in absoluter methyllalkoholischer Lösung vorliegen, so ist es möglich, durch Eingießen in die 10 - 20-fache Menge an Isopropylalkohol einen Teil der Acisalze als orangerote, zerfließliche Kristalle zu isolieren. Daran muß sich eine Umwandlung der Aciform in die Neutralform der Nitrogruppe durch Säurebehandlung anschließen, wozu nach Literaturangaben nur die Kohlesäure geeignet ist. Zum vollständigen Freimachen der Nitrosäure hat dann eine Behandlung mit Mineralsäure zu erfolgen. Für eine quantitative Bestimmung kommt diese Methode keinesfalls in Frage.

Zur Berechnung des Nitrocarbonsäuregehaltes für die Tabellen 4 bis 14 wurde die Dichte der Reaktionsgemische zugrunde gelegt. Die Dichte von binären Gemischen ist oft ein wertvoller Anhaltspunkt für die Zusammensetzung, zumal in den meisten Fällen der Dichtezuwachs mit der Änderung der Gewichtsprocente der beiden Komponenten fast immer Schritt hält. Bei den meisten anorganischen Gemischen ist dies der Fall. Auch bei vielen organischen binären Gemischen wurde die gleiche Beobachtung gemacht. Wir hatten deshalb Grund, dasselbe auch für unsere Nitrosäure-Fettsäure-Gemische anzunehmen. Zu der Berechnung benötigten wir außer der Fettsäuredichte die entsprechende Dichte der reinen Nitrosäure, d.h. den Mittelwert aus den

Dichten der stellungsisomeren Nitrocarbonsäuren. Diesen Wert ermittelten wir aus theoretischen Betrachtungen durch Näherungsrechnung. Als Grundlage benutzten wir die Verhältnisse bei den Nitroparaffinen. Durch Einführung der Nitrogruppe in ein Paraffin steigt die Dichte um einen bestimmten Wert an. So ist z.B. für Nitrohexan die Dichte 0,9488, für Hexan 0,6505, der Anstieg also 0,2893 Dichteinheiten. Die Dichte der Nitrocapronsäure wird um einen ganz ähnlichen Betrag über dem der Capronsäure liegen. Man erhält für die Dichte 1,212, wobei man berücksichtigen muß, daß im allgemeinen mit steigender Molekülgröße der Dichtezuwachs, hergerufen durch die Einführung der Nitrogruppe, nicht entsprechend Schritt hält. Der Übergang vom Paraffin zur Säure gleicher C-Zahl bedeutet aber eine starke Zunahme an Gewicht und räumlicher Ausdehnung des Moleküls. In unserem Falle liegt der wahre Wert für die Dichte der Nitrocapronsäure ein wenig unterhalb des so berechneten.

Einen ähnlichen Wert für die Dichte von Nitrocapronsäure erhält man nach folgender Gleichung:

$$\frac{\text{Molekulargewicht Nitroparaffin}}{\text{Molekulargewicht Paraffin}} = \frac{\text{Dichte Nitroparaffin}}{\text{Dichte Paraffin}}$$

Berechnet man aus dieser Gleichung die Dichte des Nitroparaffins, so erhält man einen Wert, der sich von der Literaturangabe durch einen Faktor unterscheidet. Man findet einen zu hohen Wert; der Faktor ist für Nitrohexan 0,9448. Berechnet man die Dichte der Nitrocapronsäure nach der obigen Gleichung, so muß man den erhaltenen Wert für die Nitrocapronsäuredichte mit 0,9448 multiplizieren, um der wahren Dichte näherzukommen. Man kommt nach dieser Rechnung für die Nitrocapronsäure zu $D = 1,215$. Auch der letztere Wert ist wegen der Dichteverschiebung mit wachsender Molekülgröße (Paraffin - Säure) etwas herabzusetzen. Wir kommen daher zu dem Schluß, für die Dichte der Nitrocapronsäure 1,21 einzusetzen. Aus entsprechenden Überlegungen fanden wir für die Nitrocaprylsäure einen Wert von $D_{4}^{20} = 1,13$. Leider fehlte jede Literaturangabe über ein Nitroheptan, sodaß wir die Dichte der Nitroönanthsäure extrapolieren mußten. Dabei ist zu berücksichtigen, daß der Dichteanstieg von ungeraden zu geraden bzw. von geraden zu ungeraden C-Zahlen für Fettsäuren unregelmäßig ist. Wir kamen für die Nitroönanthsäure zu einem Wert von 1,185.

Die Verwendung des Brechungsindex zur Bestimmung des Nitrosäuregehaltes im Gemisch kommt wegen der zu kleinen Differenzen zwischen

den Brechungsindices von Nitrosäuren und denen von Fettsäuren nicht in Betracht. Auf Grund der Molrefraktionen ist es zwar möglich, zu verlässlichen Werten für die reinen Stoffe zu kommen, doch sind die Unterschiede so klein, daß eine Berechnung in vernünftigen Fehlergrenzen nicht möglich ist. So ist der Brechungsindex für eine Nitrocapronsäure, aus der Molrefraktion berechnet, $1,4693/20^\circ$ während der gemessene Wert für die Capronsäure $1,4196/20^\circ$ ist. Die Differenz beträgt also 0,0497. Bei linearem Anstieg der Nitrosäuregehalte mit dem Brechungsindex würde eine Zunahme des Nitrosäuregehaltes um 1 % durch 0,000497 Einheiten des Brechungsindex angezeigt werden. Die Genauigkeit der refraktometrischen Ablesung liefert aber schon keine einwandfreien Werte mehr für die 4. Stelle, sodaß die erhaltenen Werte zu stark streuen und auf eine analytische Verwertung des Brechungsindex verzichtet werden mußte.

II. Konstitutionsermittlung.

Die Frage, ob wir es bei den Nitrierungsprodukten der Fettsäuren tatsächlich ^{mit} Nitrocarbonsäuren oder aber mit Nitroparaffinen, die durch Zersetzung entstanden sein könnten, zu tun haben, versuchten wir auf verschiedene Arten zu lösen. Einmal wurde die Rohnitrosäure durch Behandlung mit 10 %iger Kalilauge in das Acisalz überführt, während die Fettsäure gleichzeitig verseift wurde. Andererseits ist es durch Behandlung von Kaliumacinnitroparaffinen möglich, aus der gebundenen Aciform durch Kohlensäure die freie Aciform wiederzugewinnen. Im Falle von Nitroparaffin müßte sich dann die freigemachte Neutralform als obere Schicht abscheiden. Bei allen wiederholt in wässriger Lösung durchgeführten Versuchen dieser Art wurde nie eine obere Schicht beobachtet. Auch durch Äther ließen sich immer nur Spuren an Neutralstoffen aus der Lösung extrahieren.

Die Acisalze der Nitroverbindungen lassen sich durch oxydativen Abbau mit Wasserstoffsperoxyd in Ketoverbindungen überführen. Durch Oxydation der erhaltenen Acisalze unserer Fettsäurenitrierungsprodukte erhält man aber nur in untergeordneter Menge Ketone (bis höchstens 2 %). Folglich können die Nitroverbindungen auch keine Nitroparaffine gewesen sein.

Für die Konstitutionsbestimmung der durch unser Verfahren gewonnenen Nitrocarbonsäuren standen nur sehr wenige Wege zur Verfügung:

- a) Die Umwandlung der Nitrogruppe in die Carbonylgruppe durch Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd in alkalischer Lösung und

Zur Reinigung über die Semicarbazone wurden folgende Versuche an-
gestellt:

- Freie Ketosäuren + Semicarbazidhydrochlorid
- " " + " u. Natriumbicarbonat
- " " + Semicarbazid in isopropylalkoholischer Lösung
- " " + Semicarbazidhydrochlorid und Natriumazetat
- Ketosäures Natrium + Semicarbazidhydrochlorid + Natriumbicarbonat.

Sämtliche Reaktionen verliefen ohne Niederschlagsbildung. Dagegen wurde Salzsäureabspaltung aus dem Semicarbazidhydrochlorid beobachtet. Ein Beweis dafür, daß sich wohl die Semicarbazone bildeten, aber sich nicht kristallisieren ließen. Der Weg über die Semicarbazone war also nicht gangbar.

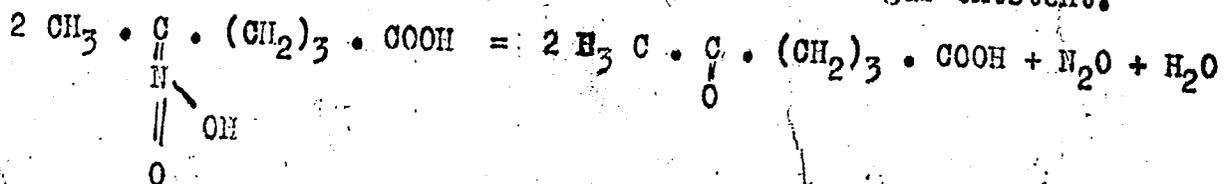
Deshalb wurden die erhaltenen Ketosäuren der Oxydation mit Salpetersäure unterworfen, um aus ihnen Dicarbonsäuren zu erhalten. In der Literatur finden sich Angaben, daß beim Kochen gewisser Ketosäuren mit verdünnter Salpetersäure Dicarbonsäuren gebildet werden. So erhält man aus der γ -Azetylbuttersäure, Bernsteinsäure und Essigsäure. Eine ω -Stellung der Carbonylgruppe konnte wegen der Unbeständigkeit einer ω -Nitrosäure gegen Mineralsäure nach oben angeführten Überlegungen nicht erwartet werden. Ebenfalls ist eine α -ständige Nitrosäure unbeständig und falls doch eine solche in eine α -ständige Ketosäure überführt worden wäre, müßte sich diese auf Grund der Labilität α -ständiger Ketosäuren unter den Versuchsbedingungen sofort zersetzen. Wir hatten also bei dem Nitrocapronsäuregemisch mit 3 Möglichkeiten zu rechnen:

β -Nitrocapronsäure, γ -Nitrocapronsäure, δ -Nitrocapronsäure.

Dementsprechend müßten auch durch Oxydation aus ihnen die entsprechenden Ketocarbonsäuren entstehen. Verläuft der oxydative Abbau genau wie bei der Azetylbuttersäure, so erhält man aus der Hexanon(4)säure(1) Malonsäure und Propionsäure. Aus der Hexanon(3)-säure müßten Oxalsäure und Buttersäure entstehen.

Bei der Durchführung eines Versuches wurden etwa 40 % der eingesetzten Nitrosäuren als Bernsteinsäure wiedergefunden. Die restlichen Säuren ließen sich nicht wiederfinden. Es ist anzunehmen, daß sich die entstandenen Nitrosäuren so verteilen, daß das Verhältnis etwas zu Gunsten der der Carboxylgruppe entfernten Stellungsisomeren liegt. Wahrscheinlich ist die ω -Nitrocapronsäure am stärksten vertreten.

Zur Darstellung der Ketosäuren eignet sich nach folgender Arbeitsgang: Man bildet die Acisalze durch überschüssiges Alkali und läßt die Lösung unter Kühlung in 5 n Salzsäure eintropfen, wobei sich zunächst die grünblaue Aciform abscheidet. Zur Überführung in die Ketogruppe wurde die Aciform verkocht, wobei Lachgas entsteht.



Diese Reaktion wurde zum erstenmal von I.U. Nef²⁶⁾ für Nitroparaffine beschrieben. Zur Isolierung der Ketosäure wird die untere wässrige Schicht im Vakuum eingedampft und wie beschrieben die Ketosäuren daraus gewonnen.

II. Physikalische Methoden zur Isolierung der Nitrosäuren aus dem Reaktionsgemisch.

1. Extraktion mit selektiven Lösungsmitteln.

In der Literatur finden sich verschiedentlich Angaben, daß Nitroparaffine und auch Nitrocarbonsäuren in einigen organischen Lösungsmitteln unlöslich sind, z.B. in Ligroin und Petroläther. So wird erwähnt, daß die Nitropalmitinsäure in Ligroin unlöslich ist. Wir stellten bei unseren Produkten zwar keine völlige Unlöslichkeit in Ligroin, Heptan oder Petroläther fest, jedoch bildeten sich nach Vermischen von Nitrosäure-Fettsäuregemisch mit beispielsweise Heptan im Verhältnis 1 : 1 zwei Schichten aus. In der mengenmäßig geringeren unteren Schicht findet sich dann zwar ein höherer Gehalt an Nitrosäure, diese ist aber wegen der mengenmäßig viel größeren Schicht in der Hauptsache dort gelöst. Auch durch Arbeiten bei verschiedenen Temperaturen war keine lohnende Anreicherung der Nitrosäure zu erreichen. Eine Auswertung für präparative oder analytische Zwecke kommt hier auch nicht in Frage.

2. Destillation im Hochvakuum.

Destillationen von Nitrosäure-Fettsäuregemischen zur Abtrennung der Fettsäuren im Hochvakuum dürfen nur bei milden Temperaturen durchgeführt werden. Die Beheizung von außen darf 100° nicht übersteigen. Wir führten die Destillation unter Wasserdampfbeheizung durch. Man kommt bei diesem Verfahren, das trotzdem auch mit geringer Zersetzung verbunden ist, zu Anreicherungen bis zu etwa 70 %

Nitrosäure. Es ist aber nicht möglich, zu höheren Konzentrationen zu gelangen, da dabei im Rückstand zunehmend Zersetzungsprodukte, wie Ketosäuren und Dicarbonsäuren gebildet werden, die zwar das spezifische Gewicht, nicht aber den Nitrosäuregehalt ansteigen lassen.

Die bisher günstigste Methode zur Anreicherung der Nitrosäuren stellt die Wasserdampfdestillation im Vakuum dar. Hierbei ist es möglich, auch noch höherkottige Säuren bis zu 9 C-Atomen überzutreiben. Die Beheizungs-temperatur darf wiederum 100° nicht wesentlich übersteigen. Man kommt zu Konzentrationen bis zu 80 %, beim Arbeiten im Hochvakuum noch etwas höher. Auch hierbei zeigt es sich, daß wegen der unvermeidlichen Zersetzung eine Anreicherung auf 100 % nicht möglich ist.

D. Versuche zur Synthese von reinen Nitrosäuren.

Für unsere Arbeiten wäre es sehr zweckmäßig gewesen, reine Nitrosäuren als Modellsubstanzen zu haben. Die Literatur gibt einige Hinweise, wonach es möglich sein müßte, Nitrosäuren nach anderen Methoden, als durch direkte Nitrierung, herzustellen. Leider schlugen alle dahingehenden Versuche fehl.

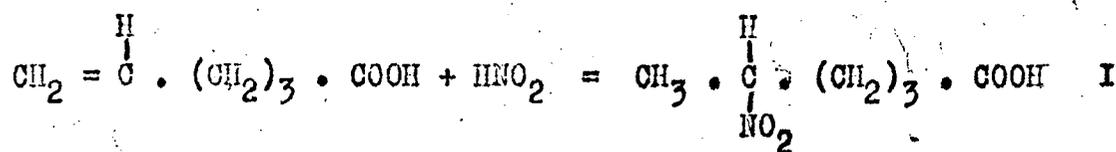
1. ϵ -Nitrocapronsäure.

Wallach beschreibt die Darstellung einer 5,6 Hexensäure ²⁷⁾, ebenso Helferich und Malkomes ²⁸⁾. Aus dieser läßt sich durch Anlagerung von Bromwasserstoff die 5. Bromcapronsäure nach Fittig herstellen ²⁹⁾. Die Bromcapronsäure müßte sich mittels der Reaktion nach Viktor Meyer durch Silbernitrit in Nitrocapronsäure umwandeln lassen.

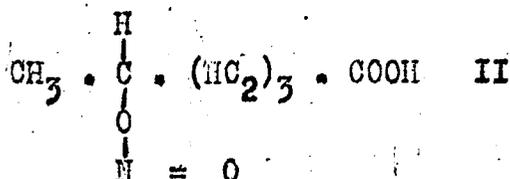
Ausgangsstoff für die Hexensäure war das Cyclohexanon, das in das Oxim überführt wurde. Das Oxim wurde in 85 %-iger Schwefelsäure zum Isoxim umgelagert, das gleichzeitig das Laktam der ϵ -Aminocapronsäure ist. Dieses wird durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in das Hydrochlorid der ϵ -Aminocapronsäure übergeführt und anschließend diazotiert.

Es bildet sich die ϵ -Oxycapronsäure, die Wasser abspaltet und in die 5,6 Hexensäure übergeht. Durch Bromwasserstoffanlagerung wird die 5 Brom-Hexansäure gebildet und durch Umsatz mit Silbernitrit die 5 Nitrocapronsäure erhalten. Die Ausbeute an Hexensäure, die schon in der Literatur als schlecht bezeichnet wird, war so gering, daß eine Weiterverarbeitung kaum als lohnend erschien. Zudem war die Hexensäure stark verunreinigt, da sich mit der salpetrigen

Säure Anlagerungsprodukte bildeten:



oder



Die Darstellung der Bromhexansäure aus der Hexensäure bereitet nicht so große Schwierigkeiten, dagegen scheint der Umsatz mit Silbernitrit vor allen Dingen in der desmotropen Form des Nitrits zu verlaufen und es ergibt sich ein Endprodukt, was sich durchaus anders verhält als eine ϵ -Nitrocapronsäure.

Die Dichte war : $D_4^{20} : 1,1487$.

Die Menge des Endproduktes war außerdem so gering, daß sie zu weiteren Untersuchungen nicht ausreichte.

2. Die Darstellung der ϵ -Aminocapronsäure kann auch abgewandelt werden. In dem Werk von Houben-Weyl ³⁰⁾ findet sich die Angabe, daß es mit Caro'scher Säure möglich ist, eine Aminogruppe in eine Nitrogruppe umzuwandeln. Wir versuchten daher die ϵ -Aminocapronsäure auf diese Weise in die ϵ -Nitrosäure zu überführen. Arbeitet man in schwefelsäurem Medium, so erhält man keine obere Schicht. Wahrscheinlich wird die ϵ -Nitrocapronsäure unmittelbar durch die Mineralsäureeinwirkung in Adipinsäure und Hydroxylamin gespalten. Arbeitet man aber in neutraler Lösung, indem man Oxydationsmittel und ϵ -Aminosäure neutralisiert, dann bildet sich nach einiger Zeit eine ölige Schicht, die stark nach Nitroverbindung riecht. Wegen zu schlechter Ausbeuten versagt aber auch diese Methode, eine endständige Nitrocapronsäure darzustellen.

3. Versuche, die γ -Nitropropionsäure aus γ -Jodpropionsäure und Silbernitrit zu bereiten, zeigten auch schlechte Ergebnisse. Einmal war nicht genügend Ausgangsmaterial vorhanden, zum anderen reagiert das Silbernitrit auch hierbei vorwiegend in seiner desmotropen Form, sodaß nur ein verschwindend kleiner Teil an wirklicher Nitroverbindung entsteht.

4. Nach Literaturangaben kann man den γ -Nitropropionsäureäthylester durch Ammoniak zum Ammoniumsalz der freien Säure verseifen

Man geht vom Malonester aus, bildet den iso-Bernsteinsäureester, der durch direkte Nitrierung in sein Nitro-Derivat überführt wird und daraufhin zum γ -Nitropropionäthylester gespalten wird ³¹⁾. Dieser Weg zeigte gleichfalls eine sehr geringe Ausbeute.

E. Beschreibung der Apparaturen und Durchführung der Versuche.

I. Apparatur nach Grundmann.

Die Apparatur ist in Abbildung 1 schematisch dargestellt und gleicht bis auf geringfügige Abänderungen der von Grundmann angegebenen ²⁾. Das Reaktionsgefäß A mit einem Inhalt von 500 cm³ wird mit 300 cm³ der zu nitrierenden Säure gefüllt. Es wird durch das Luftbad B beheizt. Die Salpetersäure wird aus dem Tropftrichter C in die Schlange D eingespeist. Die Regulierung erfolgt durch Abzählen der Tropfen in der Zeiteinheit. In der Schlange verdampft die Salpetersäure und tritt durch die Fritte E in feiner Verteilung in die Fettsäure. Die abziehenden Gase werden im Kühler F gekühlt, wobei die Salpetersäure und leichte Fettsäureanteile kondensiert werden und sich im Abscheider G sammeln. Die obere Fettsäureschicht läuft in das Gefäß A zurück. Die Reaktion wird durch das Thermometer H kontrolliert, die fertigen Produkte werden über I abgezogen.

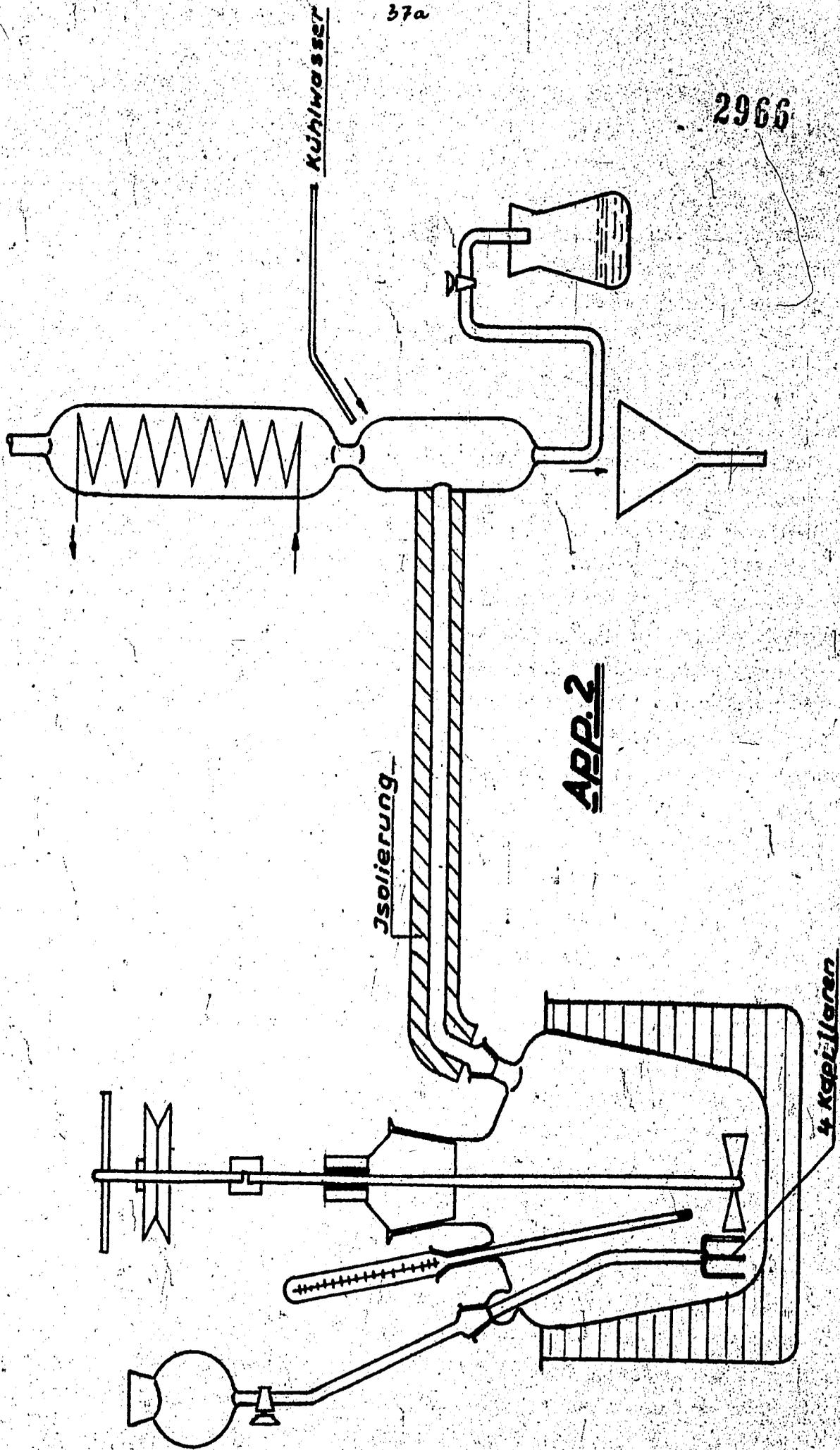
II. Nitrierung im Rührkolben.

Zum Durchsatz größerer Mengen wurde das Grundmann'sche Verfahren etwas abgeändert. In einem Rührkolben von 2,5 Liter Inhalt mit aufgesetzter KPG Rührvorrichtung können bequem 1 bis 1,5 Liter Fettsäure durchgesetzt werden (Abbildung 2). Die Verdampfung der Salpetersäure geschieht nicht in einer Verdampferschlange. Die Salpetersäure fließt durch die Tropfvorrichtung in ein Rohr, das sich in Höhe des Flüssigkeitsspiegels der Fettsäure verengt und in vier Kapillaren übergeht. So gelangt die Salpetersäure in flüssiger Form in die heiße Fettsäure. Dort erfolgt spontane Verdampfung und durch intensives Rühren wird eine gute Durchmischung von Salpetersäuredampf und Fettsäure erreicht. Die Strömungsgeschwindigkeit der noch flüssigen Salpetersäure in den Kapillaren ist so groß, daß noch keine Verdampfung in den Kapillaren einsetzt und keine Unregelmäßigkeiten in der Salpetersäurezufuhr auftreten.

Die kondensierten Destillationsprodukte werden ebenfalls in einem Abscheider getrennt und die obere Schicht dem Reaktionsgemisch zugeführt. Um zu ermitteln, ob eine bestimmte Gefäßkonstante sich auf das Versuchsergebnis auswirkt, wurden die gleichen Versuche in einem

37a

2966



kleineren Gefäß bei sonst gleicher Anordnung durchgeführt (Aus-
2967
bung 300 cm³). Die Ausbeuten an Nitrosäuren lagen etwas niedriger
infolge der etwas geringeren Verweilzeit des Salpetersäuredampfes
in der Fettsäure. Vor allem konnte keine so gute Vorwärmung des
Salpetersäuredampfes erzielt werden. Deshalb wurde die Salpeter-
säure in einem gesonderten Schlangensystem (Abbildung 3) verdampft
und vorgewärmt. Man erzielte damit wieder Nitrosäureausbeuten der
gleichen Größenordnung wie im großen Rührgefäß.

III. Apparatur für die kontinuierliche Nitrierung.

Wie aus Abbildung 2 ersichtlich findet die Reaktion in einem birnen-
förmigen Gefäß (1) statt, das an der 100 cm³ Marke ein Überlauf-
rohr mit Hahn trägt. Nach oben erweitert sich das Gefäß zu einer
Kugel, die den entstehenden Schaum zurückhalten soll. Durch einen
Tropftrichter (2), dessen Rohr bis auf den Boden des Reaktions-
gefäßes reicht, wird die Fettsäure kontinuierlich zugeführt. Der
Salpetersäuredampf wird aus einem Entwicklungskolben (5) durch eine
Brause in die Fettsäure eingedrückt. Die abziehenden Gase passie-
ren einen Deplegmator (3), der auf eine Temperatur von 115 - 120°
elektrisch geheizt ist. Der größte Teil der mitgerissenen Fettsäure
bleibt hier zurück und fließt in den Kolben zurück. Die Restdämpfe
jedoch gelangen über den Kühler in die Vorlage (4). Die noch nicht
kondensierten Anteile werden in einer mit Eis-Kochsalzmischung ge-
kühlten Kaltefalle erfaßt. Die Restgase gelangen in den Abzug.

Zu Beginn werden 100 cm³ Fettsäure in das gut isolierte Reaktions-
gefäß gebracht und langsam auf 185° erwärmt. Dann wird eine be-
stimmte Menge Salpetersäuredampf durch die heiße Fettsäure geschickt.
Zunächst fällt die Temperatur wegen der Abkühlung durch den Sal-
petersäuredampf und es bedarf noch der äußeren Heizung, um die
Temperatur von 185° aufrechtzuerhalten. Nach einer gewissen Zeit
jedoch steigt die Temperatur langsam an und man kann die Hei-
zung von außen immer weiter verringern, bis die Reaktion ohne
äußere Wärmezufuhr verläuft. Offenbar muß sich ein gewisser Ni-
trierungsgrad eingestellt haben, der die weitere Nitrierung günstig
beeinflusst. In diesem Stadium beginnt man mit der Fettsäurezufuhr
und mit dem Abzug der Rohnitrosäure. Die Fettsäurezufuhr muß dem
Abzug der Nitrosäure und den durch Salpetersäuredampf überdestil-
lierten Fettsäuremengen die Waage halten. Durch geschicktes Operie-
ren mit den Varianten Fettsäurezufuhr, Salpetersäurezufuhr und Be-
heizung kann man auch die Verweilzeit der Nitrosäure im Reaktions-
kolben verändern.

Will man einen kontinuierlichen Versuch beenden, so stellt man, falls noch geheizt wurde, die Heizung ganz ab und leitet solange Salpetersäure durch das Reaktionsgemisch bis die Temperatur merklich gefallen ist (auf etwa 140 - 150°). Unterbricht man dagegen die Salpetersäurezufuhr, so steigt die Temperatur sofort an und der Rückstand im Reaktionsraum färbt sich dunkel.

Die Verweilzeit des Reaktionsgemisches im Reaktionsraum von 100 cm³ Inhalt betrug bei unseren Versuchen 15 - 30 Minuten. Wählten wir unter sonst gleichen Bedingungen statt 100 cm³ einen Kolben mit 200 cm³ Betriebsfüllung, so konnten wir in der Ausbeute an Nitrosäure und ebenfalls in den Fettsäureverlusten keine wesentlichen Unterschiede feststellen. Die Oberfläche eines 100 cm³-Kolbens ist, vom Standpunkt der Wärmeabstrahlung gesehen, relativ größer und es bedarf somit von außen einer im Verhältnis stärkeren Beheizung, um die gleiche Temperatur wie in einem 200 cm³ fassenden Kolben aufrecht erhalten zu können. Der Vorteil der kürzeren Verweilzeit im 100er Kolben wird also durch die Notwendigkeit einer intensiveren Beheizung während dieser Zeit wieder aufgehoben.

IV. Die Aufarbeitung der Rohnitrosäure.

Zur Aufarbeitung der Rohnitrosäure wurden die ausgefallenen Dicarbonsäuren durch eine Glasfilternutsche gesaugt und der Rückstand mit Äther gewaschen. Die Dicarbonsäuren liegen oft in so reiner Form vor, daß auf ein Umkristallisieren verzichtet werden kann. Die Filtrate wurden vereinigt und so weit mit Äther verdünnt, bis sie spezifisch so viel leichter als Wasser sind, daß sie sich bei dem nachfolgenden Schütteln mit Wasser zur Entfernung der Salpetersäure als obere Schicht absetzen. Man wäscht bis zum p_{H} -Wert 5 aus. Die Waschwässer werden im Vakuum eingedampft und aus ihnen die Dicarbonsäuren gewonnen, die noch im Reaktionsprodukt gelöst waren. Kann man auf eine Isolierung der Dicarbonsäuren verzichten, so wäscht man sofort mit einer Natriumsulfatlösung der Dichte 1,2 aus. Man spart Lösungsmittel und braucht dasselbe nicht mehr durch langwieriges Destillieren zurückzugewinnen.

Die Ätherlösung wird zunächst bei gewöhnlichem Druck, dann im Wasserstrahlvakuum abdestilliert, bis der Geruch nach Äther verschwunden ist. Dann wird zunächst im Wasserstrahlvakuum mit Wasserdampf abgedestilliert. Die Temperatur des Wasserbades darf bis 100° steigen. Geht keine Fettsäure mehr über, so läßt man erkalten und destilliert im Hochvakuum weiter. Die Farbe der aufkonzentrierten Nitrosäure

soll höchstens dunkelorange sein, da sonst mit Anreicherungen von Zersetzungsprodukten gerechnet werden muß. Die überdestillierte Fettsäure, die genügend rein und frei von Nitrosäuren ist, kann nun noch einmal zur Nitrierung eingesetzt werden.

Nach besser bewährte sich eine Destillation mit Wasserdampf im Vakuum. Bei dieser Anordnung ist es nicht einmal notwendig, die Salpetersäure aus der rohen Nitrosäure auszuwaschen. Man muß allerdings einen kleinen Prozentsatz an Dicarbonsäuren in der Nitrosäure in Kauf nehmen. Zur Schonung der Nitrosäure wird zu Beginn und zum Ende der Destillation Kohlendioxyd eingeblasen, damit der Sauerstoff verdrängt wird. Die hierbei erhaltenen Nitrosäuren sind etwa 70 %ig und von schöner heller Farbe.

F. Versuche zur Nitrierung in der Dampfphase.

I. Allgemeines.

Eine wesentliche Schwierigkeit beim Arbeiten in flüssiger Phase bestand in der geringen Löslichkeit der Salpetersäure in der Fettsäure, auch die mechanische Durchmischung war schlecht. Jedenfalls muß man sich beim Variieren der Salpetersäurezugabe nach der Leistungsfähigkeit der Vorrichtung richten, die die Phasen miteinander in Berührung bringt. So muß auch die von dem Salpetersäuredampf durchströmte Flüssigkeitshöhe groß genug sein, damit die Aufenthaltsdauer des Dampfes in der Flüssigkeit ausreicht; oder aber es muß aus demselben Grunde durch intensives Rühren der Weg durch die Flüssigkeit vergrößert werden. Von diesen Gesichtspunkten aus wäre ein Arbeiten in der Dampfphase von großem Vorteil. Demgegenüber gibt es aber wiederum Bedenken für einen hinreichenden Umsatz zu Nitrosäuren in der Dampfphase. Zunächst läßt die geringere Konzentration der Moleküle aus kinetischen Gründen einen geringeren Umsatz erwarten. Um die Reaktionsgeschwindigkeit zu steigern, müßte man erfahrungsgemäß bei Gasreaktionen zu Temperaturen von 300 - 400° übergehen. Die starke thermische Beanspruchung wird aber einen Zerfall der gebildeten Nitrosäuren zur Folge haben. Um aber trotzdem befriedigende Ausbeuten zu erhalten, wäre es notwendig, die Verweilzeit bei gemäßigteren Temperaturen (200 - 250°) lange genug zu wählen, damit genügend Möglichkeit zur Reaktion gegeben ist. Dazu müßte aber der Weg so verlängert werden, daß die entstandene kondensierte Nitrosäure auf ihrem langen Wege aus der Reaktionszone doch schließlich thermisch zerfallen würde. Aus amerikanischen Ar-

beiten weiß man, daß die Dampfphasennitrierung an Paraffinen bis zu 5 C-Atomen, die iso-Verbindungen eingegriffen, mit Erfolg durchgeführt wird. Sobald aber mit steigender C-Zahl eine gewisse Schwerflüchtigkeit der entstehenden Nitroverbindungen erreicht ist, wird für die höhermolekularen Nitroparaffine die Zerfallgeschwindigkeit so groß, daß sie schließlich der Bildungsgeschwindigkeit gleichkommt und dann statt Nitrierungsprodukte nur Zerfallsprodukte erhalten werden.

Wegen der Schwerflüchtigkeit der Nitrosäure war daher von Anfang an mit nur geringen Ausbeuten zu rechnen. Zunächst konnte man aber nicht wissen, wo die Grenze der Möglichkeiten bei Fettsäuren lag. Es wurden daher Versuche an Capronsäure durchgeführt, deren Siedepunkt von 205° noch eine Verdampfung bei Atmosphärendruck ohne wesentliche Zersetzung zuließ.

II. Versuchsanordnungen.

Für die hohen Strömungsgeschwindigkeiten, die beim Arbeiten in der Dampfphase notwendig sind, bedarf es einer reichlichen Entwicklung des Fettsäuredampfes. Wir entwickelten den Capronsäuredampf nach mehreren vergeblichen Versuchen durch einen elektrischen Tauchsieder. Um eine Zersetzung der Fettsäure zu vermeiden, mußte man sich vor schroffer Wärmetübertragung hüten. Die Oberfläche des Tauchsieders mußte daher genügend groß sein. Das läßt sich verwirklichen durch ein gedrehtes U-Rohr aus Jenaer-Glas, in welches eine Heizspirale eingeschmolzen ist. Bei der Salpetersäurezufuhr richten wir uns nach amerikanischen Angaben ³²⁾. Es wird dort erörtert, daß sich verdampfte Salpetersäure bei erhöhter Temperatur etwa nach der Gleichung $4 \text{HNO}_3 \rightarrow 4 \text{NO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ zersetzt. Die Einstellung des Gleichgewichtes erforderte aber eine gewisse Zeit. Deshalb wird vorgeschlagen, die Salpetersäure erst dann zu verdampfen, wenn sie bereits mit dem Reaktionspartner zusammen ist. Bei der angegebenen Apparatur wird die flüssige Salpetersäure aus einer Düse in die geheizte Reaktionsschlange gespritzt, dort spontan verdampft und mit dem Fettsäuredampf gemischt. Die Dämpfe passieren dann einen abwärtsgerichteten Schlange mit überall gleichmäßiger Steigung, damit Stauungen beim Abfließen des kondensierten Reaktionsproduktes vermieden werden.

Durch Veränderung von Salpetersäure- und Fettsäurezufuhr können Molverhältnis, Strömungsgeschwindigkeit und damit die Verweilzeit

variiert werden. Andererseits kann durch apparative Abänderung der Weg verlängert werden, um ebenfalls eine Verlängerung der Verweilzeit zu erzielen. In der von Hass zur Nitrierung von Pentan angegebenen Apparatur ¹⁾ passieren die Dämpfe eine mehrfach U-förmig gebogene, 3,60 m lange Röhre von 280 cm³ Inhalt. Das Reaktionsrohr wird in einem Salzbad auf 400° geheizt. Die Verweilzeit der Dämpfe im geheizten Rohr beträgt für diese Apparatur 6 Sekunden, das Molverhältnis Paraffin zu Salpetersäure=2,2 : 1. Auch bei unseren Versuchen mit Fettsäure zeigte es sich, daß bei der Dampfphasennitrierung stets ein Überschuß an Fettsäuredampf vorhanden sein muß.

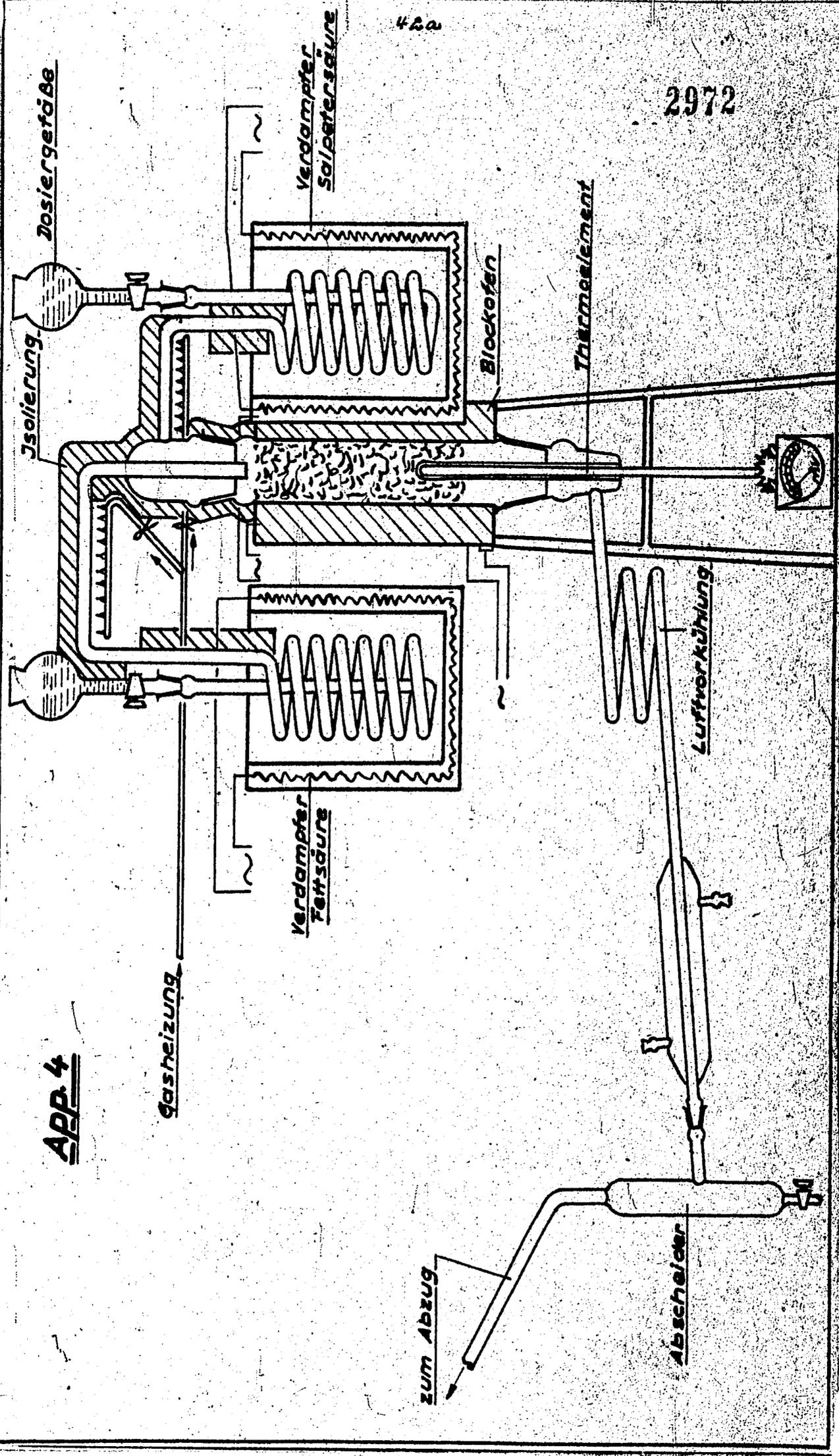
Die Apparatur zur Dampfphasennitrierung machte verschiedene Entwicklungsstufen durch. Zunächst wurde ein 50 cm langes Rohr von 3 cm lichter Weite mit Porzellanringen gefüllt und zur Heizung in einem Blockofen gebracht (Abbildung 4). Die Salpetersäure und Fettsäure wurden in Verdampferschlangen eingetropft und vorgewärmt. Dann leitete man die Dämpfe zusammen und ließ sie in den weiteren, 50 cm langen Rohr reagieren. Die austretenden heißen Reaktionsdämpfe gelangten über eine luftgekühlte Schlange zu einem gutwirkenden absteigenden Kühler und von dort in einen Abscheider, wo die Schichten getrennt und gemessen werden.

Später wurde das Rohr auf 1 m verlängert. Da aber die Verweilzeit noch immer zu kurz war, wurde ein 1 m langes Rohr mit einem inneren eingeschmolzenen Rohr gewählt, um die Verweilzeit um das 4-fache gegenüber der ursprünglichen Versuchsanordnung zu steigern (Abbildung 5).

In der oben erwähnten Apparatur nach Hass zur Nitrierung von Paraffinen mußten wegen der Schwerflüchtigkeit der Nitrosäure die U-Röhre durch eine gleichmäßig gedrehte, nach unten laufende Schlange ersetzt werden. Die Beheizung erfolgte im elektrisch geheizten Luftbad. (Abbildung 6)

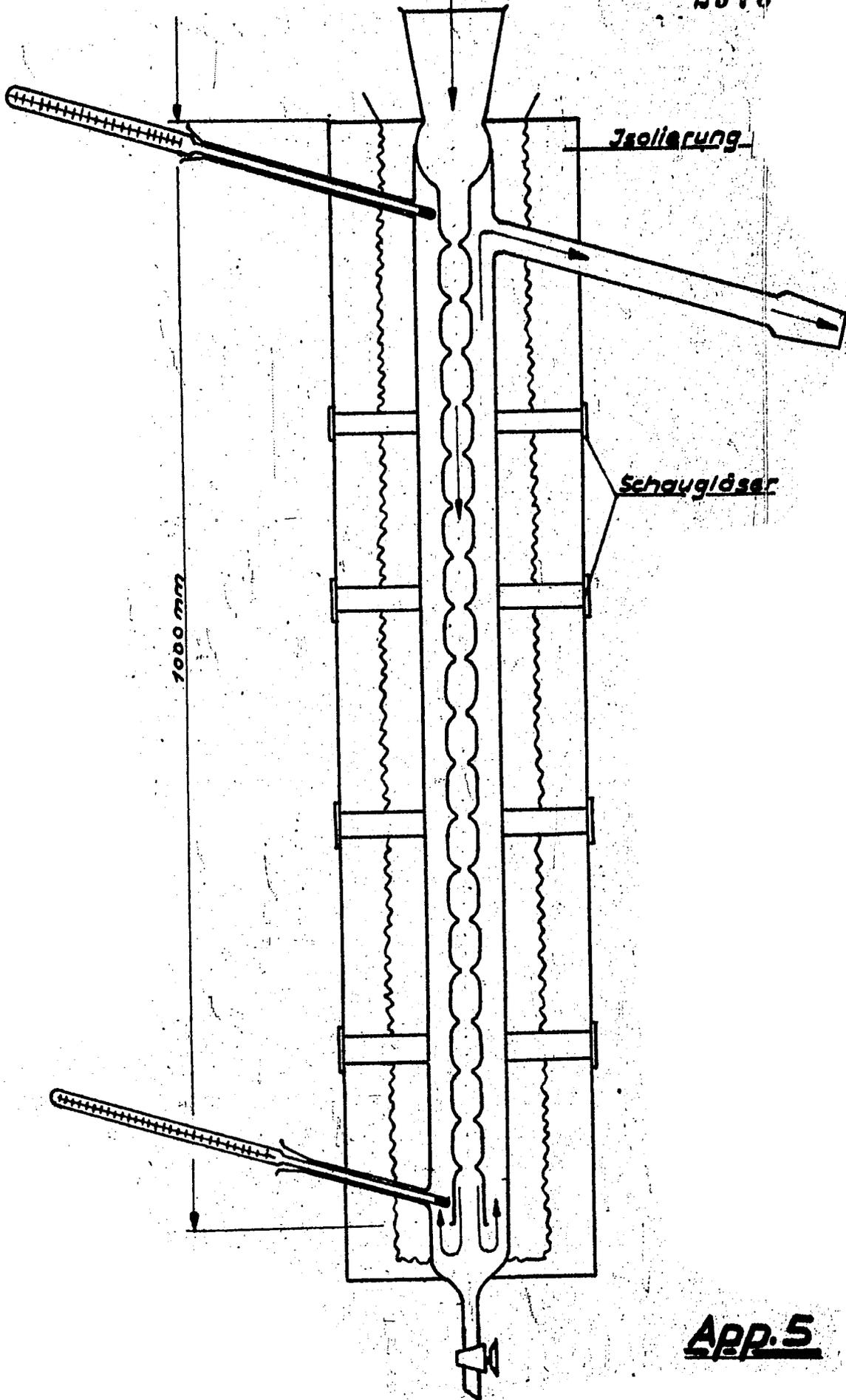
Um die Reaktion in allen Phasen verfolgen zu können, wurde eine Apparatur gebaut, die es gestattete, in den eigentlichen Reaktionsraum Einblick zu nehmen. (Abbildung 7). Sie bestand vornehmlich aus einer Kugel in die von unten die Zuleitungen für Fettsäure- und Salpetersäuredampf bis oben hineinragten. Die Kugel wurde von außen durch ein elektrisches Luftbad beheizt. Die Fettsäure wurde durch elektrisch geheizten Tauchsieder verdampft und gelangte nicht vorgewärmt in die Kugel. Der Salpetersäuredampf, durch Destillation

APP. 4



42 b Fettsäure - Dämpfe
HNO₃

2973

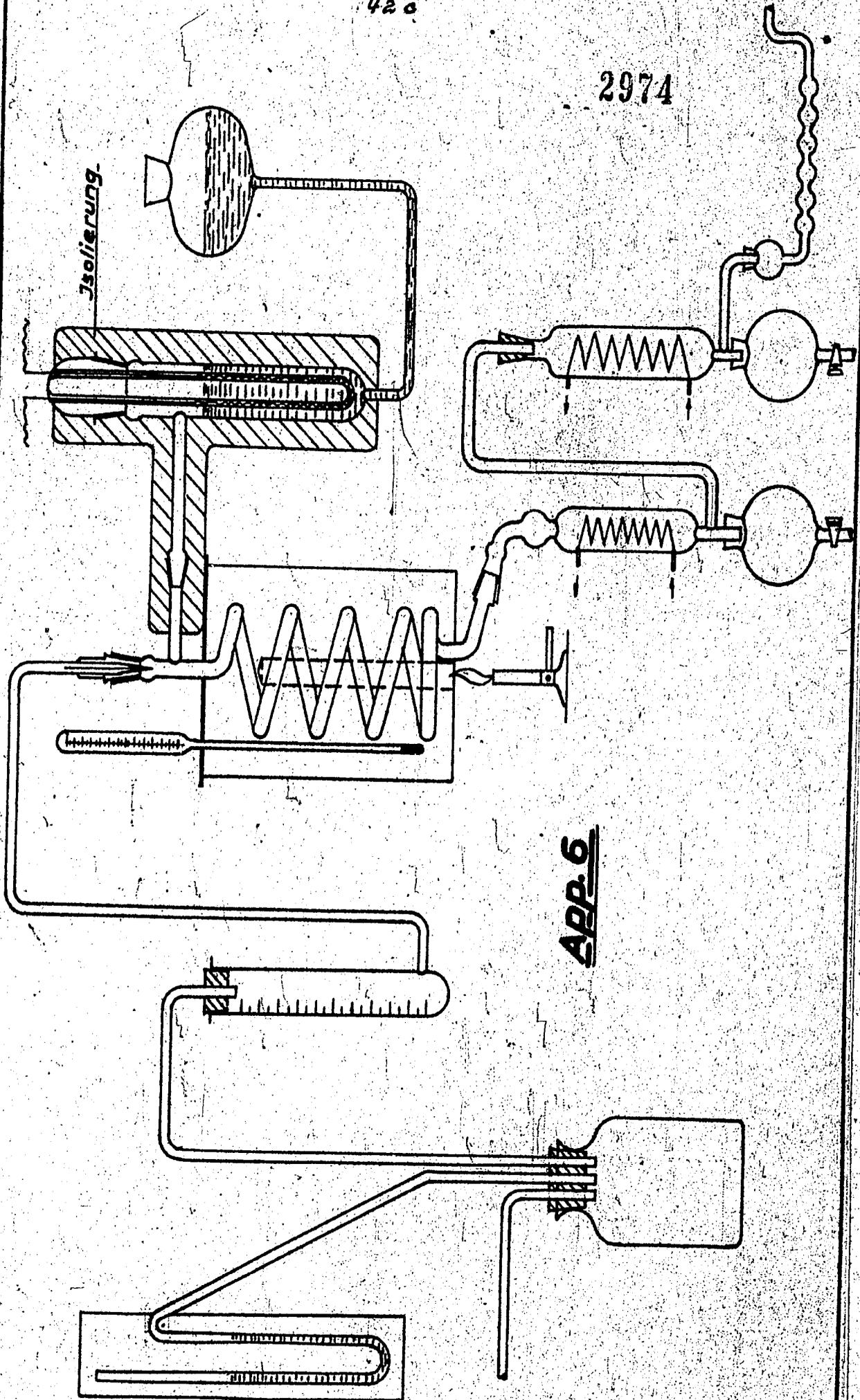


APP. 5

420

2974

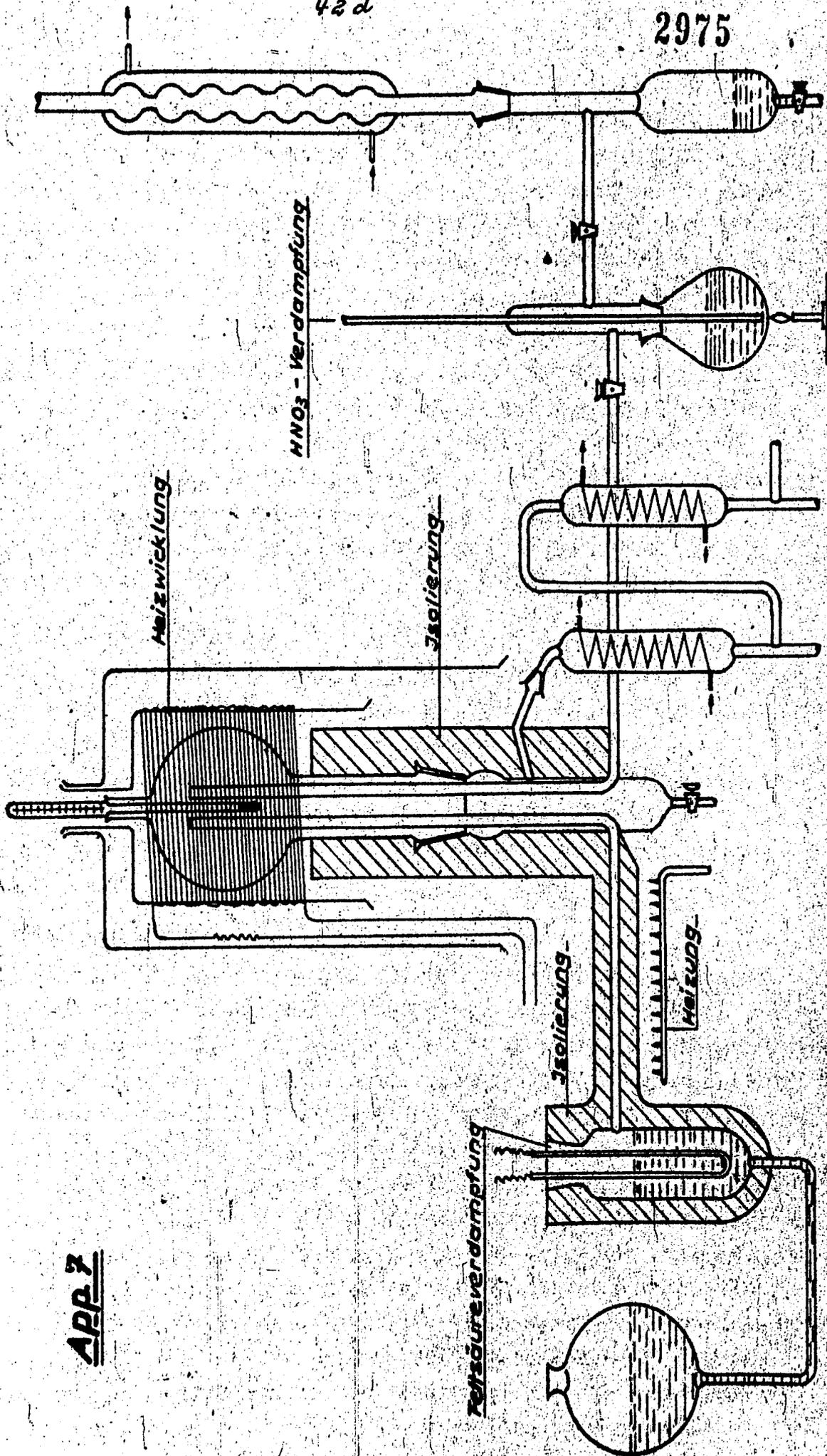
Isolierung.



APP. 6

42 d

2975



APP 7

von 65 %-iger Salpetersäure erzeugt, vereinigte sich ebenfalls in nicht vorgewärmtem Zustande unmittelbar an der oberen Wölbung der Kugel mit dem Fettsäuredampf. Die Reaktionsprodukte wurden einmal durch die Dämpfe schnell aus der heißen Reaktionszone weggeführt oder die kondensierten Anteile hatten an den Kugelwandungen einen verhältnismäßig kurzen Weg zurückzulegen, um aus der heißen Zone herauszukommen.

In der nachfolgenden Tabelle 15 sind die Werte für Dampfphasenitrierungen in den verschiedenen Apparaturen zusammengestellt. Es ist nicht möglich, über einen geringen Gehalt an Nitrofettsäuren hinauszukommen. Bei hohen Temperaturen (300°), wo bisweilen Reaktionswärme beobachtet wurde, sind die Nitrosäuren nicht existenzfähig und zersetzen sich. Bei gemäßigteren Temperaturen (200°) dagegen ist die Reaktionsgeschwindigkeit zu klein.

Nach den Ergebnissen aus Tabelle 15 kann somit gesagt werden, daß eine Nitrierung von Capronsäure in der Dampfphase wenig aussichtsreich erscheint, zumindest aber der im Teil B behandelten Flüssigdampfphasenitrierung gegenüber unterlegen ist. Die Zahl der durchgeführten Versuche blieb aus dem Grunde verhältnismäßig klein, weil in der Gleichmäßigkeit der negativen Versuchsergebnisse kein Anhaltspunkt zu finden war, in welcher Richtung weiter vorgegangen werden sollte.

G. Schlußbemerkungen und Ausblicke.

Die vorliegenden Untersuchungen, die den Zweck verfolgten, einen technisch auswertbaren Weg zur Einführung der Nitrogruppe in Fettsäuren von der Kohlenstoffzahl 6 an aufwärts zu finden, zeigen deutlich, wie schwer es ist, eine so tiefgreifende Veränderung wie die Nitrierung am labilen Fettsäuremolekül vorzunehmen. Die Methoden, die für die Paraffinnitrierung gelten, versagten in den meisten Fällen ganz oder mußten eine große Milderung erfahren. In analytischer Hinsicht traten wegen des Hinzutretens einer zweiten aktiven Gruppe (Nitrogruppe) zur Carboxylgruppe des Fettsäuremoleküls große Schwierigkeiten auf, die sich bei der Konstitutionsermittlung hindernd bemerkbar machten. Es bleibt daher späteren Untersuchungen vorbehalten, hier neue und bessere Wege zu finden. Auch für die im größeren Maßstab durchzuführende Bereitung, wie die halotechnische Darstellung, treten neue Fragen auf, vor allem wärmetechnischer Art. Welches Ausmaß nimmt die Wärmetönung an, wenn in zehn- bis hundert-

Tabelle 15.

Dampfphasennitrierung von Capronsäure.

Versuchsnummer	App. 4			App. 5		App. 6		App. 7	
	K 7	K 8	K 15	K 17	K 20	K 22	K 23	AG 7	AG 8
Konzentration der Salpetersäure in Gew.-%	50	50	65	50	65	65	65	62	62
Molverhältnis Fettsäure: Salpetersäure=1:	3.66	1.77	6.97	1.215	0.5	0.435	0.665	1.75	2.04
Mittlere Reaktionsstemperatur °C	238	255	248	220	200	350	250	250	300
Verweilzeit in Sec.	2.8	1.8	2.3	2.8	8	2.1	5.4	11.25	14.6
Dichte des Reaktionsproduktes $\frac{D_25}{4}$	0.9327	0.9378	0.9390	0.9380	0.9395	0.9238	0.9548	0.9363	0.9433

2977

fachem Durchsatz in Metallgefäßen großer Ausdehnung gearbeitet wird? Wie ist der Oberflächeneinfluß des Metalls auf den Ablauf der Reaktion und weitere Fragen, die sich bei jedem Übergang auf halotechnischen und noch größeren Maßstab ergeben. Weiterhin bleibt noch die Aufgabe, das Reaktionsprodukt in reine Endstoffe zu trennen, wozu gegenwärtig weder analytische noch präparative Methoden zur Verfügung stehen. Die einwandfreie Scheidung des Reaktionsproduktes in reine Stoffe ist auch eine der Voraussetzungen für die Weiterverarbeitung der Nitrosäuren, die vor allem den Charakter von Zwischenprodukten haben. Für eine Umwandlung kommen einerseits die Kondensationen mit Aldehyden, wie bei den Nitroparaffinen, in Frage, andererseits bietet die reaktionsfähige Nitrogruppe mancherlei Gelegenheit zur Weiterverarbeitung. Hier ist die Reduktion der Nitrogruppe zur Aminogruppe besonders reizvoll. Wir betreten damit das weite Gebiet der Aminosäuren, unter denen sich die mit anders als α -ständiger Aminogruppe durch ihre Neuartigkeit auszeichnen werden.

- 1.) H.B. Hass, E.B. Hodge, B.M. Vanderbilt
Ind. Engng. Chem. 28, 339 (1936)
H.B. Hass, J.A. Patterson,
Ind. Engng. Chem. 30, 67 (1938)
L.W. Seigle, H.B. Hass,
Ind. Engng. Chem. 31, 649 (1939)
- 2.) Ch. Grundmann,
Chemie 56, 159 (1943)
Ch. Gundmann
Ber. 77, 82 (1944)
- 3.) V. Meyer, O. Stuber,
Ber. 5, 203, 400, 517 (1872)
V. Meyer, A. Billiet
Ber. 5, 1033 (1872)
V. Meyer, C. Chojnacki
Ber. 5, 1034 (1872)
V. Meyer
Liebigs Ann. Chem. 171, 18 (1874)
- 4.) Wilhelm Steinkopf
Ber. 42, 3925 (1909)
- 5.) J.J. Sudborough, M.K. Turner
Chem. Soc. (London) 101, 237 (1912)
- 6.) W. Steinkopf
Liebigs Ann. Chem. 434, 21 (1923)
- 7.) R. Scholl, A. Schöfer
Ber. 34, 870 (1901)
- 8.) R.S. Curtiss, J.A. Kostalek
J. Amer. chem. Soc. 33, 962 (1911)
- 9.) W. Steinkopf, A. Supan
Ber. 43, 3239 (1910)
- 10.) H. Ley, A. Hantzsch
Ber. 39, 3155 (1906)
J. Schmidt, K. Th. Widmann
Ber. 42, 1893 (1909)
W. Steinkopf
Liebigs Ann. Chem. 434, 21 (1923)
- 11.) Lewkowitsch
J. prakt. Chem. (2) 20, 169
- 12.) J. Meisenheimer, M. Schwarz
Ber. 39, 2551 (1906)
- 13.) J. Schmidt, K. Th. Widmann
Ber. 42, 1896 (1909)
W. Steinkopf
Liebigs Ann. Chem. 434, 21 (1923)

- 14.) L. Henry
C. 69, 887 (1898)
- 15.) W. Steinkopf, A. Supan
Ber. 44, 2891 (1911)
- 16.) E. Schmidt
Ber. 5, 602 (1872)
- 17.) J. Schmidt, H. Dieterle
Liebigs Ann. Chem. 377, 50 (1910)
- 18.) Dessaignes
Liebigs Ann. Chem. 79, 374 (1851)
- 19.) J. Bredt
Ber. 15, 2319 (1882)
- 20.) J. Schmidt, K. Th. Widmann
Ber. 42, 1897 (1909)
- 21.) Claus, Pfeiffer,
J. prakt. Chem. (2) 43, 161
- 22.) C. Bromeis
Liebigs Ann. Chem. 35, 86 (1840)
A.E. Arppe
Liebigs Ann. Chem. 120, 292 (1861)
A.E. Arppe
Liebigs Ann. Chem. 124, 98 (1862)
H. Dieterle
Ber. 17, 2221 (1884)
Przewalski
J. prakt. Chem. (2) 88, 496
- 23.) Henkel u. Co.
D.R.P. 728507
- 24.) Ter Meulen, J. Herlinga
Neue Methoden der organischen Analyse, Leipzig 1927
- 25.) Beuthy, Perkin
Chem. Soc. (London) 69, 1511 (1896), C 1897 I 26
- 26.) J.U. Nef
Liebigs Ann. Chem. 280, 263 (1894)
- 27.) Wallach
Liebigs Ann. Chem. 312, 189 (1900) 343, 48 (1905)
- 28.) Helferich, Malkomes
Ber. 55, 704 (1922)
- 29.) Fittig
Liebigs Ann. Chem. 200, 42 (1880), C 1898 II, 887
- 30.) J. Houben
Die Methoden der organ. Chem. Bd. IV 249 (1941)

- 31.) Voino
Handbuch der präp. Chemie Bd. II, 301 (1937) 2981
- 32.) R.F. Mc. Cleary, Ed. F. Degering
Ind. Engng. Chem. 30, 64 (1938)