

3446-30/5.01-20

V 9
a

Herrn Dr. FRANZ

AL 15 12.12.

001042

Nitrierung d. Toluol

Wie mir berichtet wird, ist in Krasnodar eine Toluolanlage von den Russen betrieben worden, die etwa 20 t/o Toluol aus dem Maikoper Erdöl gewann. Das Verfahren wurde geheim gehalten, aber nach Aussagen von verschiedenen Arbeitern der Raffinerie Krasnodar scheint die Erzeugung in der Weise vorgenommen worden zu sein, dass nach einer Destillation der Toluolfraktion diese Fraktion zu Mononitrotoluol nitriert worden ist. Das Mononitrotoluol ist dann von den übrigen Kohlenwasserstoffen getrennt worden. Nachdem das Mononitrotoluol gereinigt worden war, konnte es auf Trinitrotoluol verarbeitet werden.

Ich möchte Sie bitten, doch einige orientierende Versuche zu machen, um festzustellen, ob man mit Salpetersäure bestimmter Konzentration eine Nitrierung zu Mononitrotoluol erreichen kann, ohne die übrigen Kohlenwasserstoffe anzugreifen. Unter diesen Umständen hätte auch für uns das Verfahren zur Reinigung von Toluol ein Interesse, da ja die verbrauchte Salpetersäure bei dieser Verarbeitungsweise nicht verlorenght. Ich will hoffen, dass unsere Feindestillationen so arbeiten werden, dass wir eine solche Reinigungsmethode nicht notwendig haben. Andererseits wäre die Gewinnung von Toluol aus den Hydrierbenzinen der Steinkohle m. E. von sehr grossem Interesse.

Dr. Helling & Co., 11. 11/42

Dr. Helling
Rege

ø Prof. Dr. Martin

001043

Oberhausen-Rolten, den 1. Oktober 1943

Abt. XL 22/20.

43/10/16

V9
KHerrn Professor Dr. Martin
Direktor Dr. Hagemann

Betrifft: Herstellung von o- und p-Nitrotoluol aus einem technischen Roholuol durch Behandlung mit hochkonzentrierter Salpetersäure im Gegenstrom bei erhöhten Temperaturen.

Die Herstellung von Trinitrotoluol verläuft bekanntlich über die Einzelstufen Mono-, Di- und Tri-, wobei in jeder einzelnen Stufe die Reaktionsbedingungen, die Säurekonzentration usw. geändert werden. Außerdem werden die Zwischenprodukte durch Umkristallisieren usw. gereinigt. Voraussetzung für die Herstellung des Mononitroderivates ist jedoch eine praktisch 100 %ige Reinheit des Ausgangstoluols. Verlangt wird diese, weil bei der Primärnitrierung von unreinen Toluolen mit Nitriersäure - hier kommen als Begleitverbindungen vor allem Iso-Oktane mit dem gleichen Siedepunkt wie Toluol infrage - wiederholt die Bildung von Tetranitromethan beobachtet wurde, die zu unangenehmen Explosionen führte.

Nun ist die Forderung nach einem fast analysenreinen Toluol nicht in allen Fällen und manchmal garnicht zu erfüllen, da die fast ausschließlich angewandte Methode einer Feinfraktionierung in dem Moment versagt, wo die Siedepunkte der Begleitverbindungen, d.h. Isooktane praktisch mit den des Toluols zusammenfallen. Eine Extraktion des Toluols mit flüssigem SO_2 , eventuell kombiniert mit flüssigem Propan, vermag den Reinheitsgrad zwar erheblich zu steigern, aber neben der kostspieligen und umständlichen Arbeitsweise ist auch hier die Schwierigkeit der Beseitigung der letzten Spur Isoparaffin hervorzuheben und andere Verfahrenswesen kommen kaum in Betracht. Somit war für Toluol der verschiedensten Provenienz häufig eine Verarbeitung auf Nitrotoluol ausgeschlossen.

Auf der Suche nach einer Methode, auch Toluol mit einem Gehalt von 3 - 5 % an Isoparaffinen der Nitrierung zugänglich zu machen, wurde die Möglichkeit untersucht, anstelle der langdauernden Nitrierung mit Nitriersäure bei tiefen Temperaturen, wie sie allgemein in der Praxis für die Herstellung von Mononitrotoluol angewandt wird, eine solche mit hochkonzentrierter Salpetersäure allein bei erhöhten Temperaturen und möglichst kurzer Reaktionszeit, dazu noch im Gegenstrom vorzunehmen. Mitbestimmend für diese Arbeitsweise war die Überlegung, daß die Nitrierung von unreinen Toluolen "nach dem klassischen Verfahren" deshalb nicht möglich sein soll, weil die als Begleitstoffe vorhandenen Isoparaffine die Möglichkeit einer Bildung von Tetranitromethan offen lassen, wodurch naturgemäß die Gefahr einer Explosion immer gegeben ist. Nun wurde im Verlauf anderer Versuche beobachtet, daß Isokohlenwasserstoffe von Nitriersäure stärker angegriffen werden als von rauchender Salpetersäure. Es war somit zu prüfen, inwieweit eine Bildung von Tetranitromethan nach der neuen Arbeitsweise auftreten würde.

Um das Ergebnis gleich vorweg zu nehmen: Tetranitromethan konnte bei der Nitrierung mit rauchender Salpetersäure nicht gefunden werden. Dies soll aber nicht bedeuten, daß nicht doch kleine Mengen tatsächlich entstanden sind. Denn erstens ist der analytische Nachweis von Tetranitromethan nicht völlig einwandfrei, besonders bei Anwesenheit nur geringer Mengen in Gegenwart von NO , NO_2 .

HNO₃, o- und p-Nitrotoluol, sowie die Anreicherungen nicht ungenügend. Zudem ist es durchaus möglich, das primär sich kleine Mengen Tetranitromethan bilden, die bei der verhältnismäßig hohen Reaktions Temperatur von 90° - 110° sich anschließend wieder zersetzen. Zur endgültigen Bestätigung dieser Vermutungen wäre es notwendig, Versuche in etwas größerem Maßstabe als bisher durchzuführen. Jedenfalls hat die darselbst verwendete Glasapparatur, in kontinuierlichem Betrieb wochenlang von nur einem Lehrling überwacht, störungsfrei gelaufen. Die Wahrscheinlichkeit für die Möglichkeit einer Durchführung der neuen Arbeitsweise auch in größerem Ausmaß ist somit gegeben.

Die zum Einsatz kommende Salpetersäure besaß im allgemeinen eine Dichte von ca. 1,47 - 1,49, d.h. sie war 83 - 90 %ig. Geringere Konzentrationen ergeben stets eine erhebliche Verringerung des Umsatzes, über 90 % HNO₃ verläuft die Reaktion so stark exotherm, das das Wärme Gleichgewicht nur schlecht zu beherrschen ist, auch entstehen geringe Mengen Dinitroprodukt. Wahrscheinlich kann aber nach Beseitigung einiger Schwierigkeiten auch Salpetersäure mit einer Dichte über 1,49 verwendet werden. Als mögliche Vorteile ergeben sich: 1. Der Wärmebedarf wird teilweise durch die Reaktionswärme bestritten, 2. die Salpetersäure wird besser ausgenutzt bzw. der bisher notwendige Säureüberschuß kann verringert werden, 3. der Umsatz zu Nitrotoluol beträgt fast 100 % gegenüber sonst 70 - 80 %. Falls also die neue Verfahrensweise aktuell wäre, müßten noch einige abschließende Untersuchungen hierüber durchgeführt werden.

Es sei nun näher auf die Versuche selbst eingegangen. Zu allererst wurde - trotz der minimalen Aussicht auf Erfolg - eine destillative Abtrennung der Isoparaffine in einer automatischen Laboratoriums-Füllkörperkolonne mit ca. 30 theoretischen Böden versucht. In Tabelle I sind die erhaltenen Werte angegeben.

Tabelle I

Einsatzprodukt $d_{20} = 0,860$ J.Z. = 3 $n_{D20} = 1,4895$

Destillation bei Normaldruck:

Tiefkondensat	d_{20}	0,8 Vol. %
1. Fr. 105 - 109°	$d_{20} = 0,853$	4,2
2. Fr. 109 - 110°	" = 0,861	41,2
3. Fr. 110 - 111°	" = 0,862	50,3
Rückstand	" = 0,814	3,3

Wie ersichtlich sind die Dichten und Refraktionssahlen der Hauptfraktionen etwas gestiegen, ohne indessen die Soll D_{20} von Toluol mit 0,866 zu erreichen. In dem Vorlauf und Rückstand, vor allem in Letzterem, ist ein bedeutender Dichteabfall vorhanden, ein Zeichen dafür, das die Hauptmenge der Iso-Kohlenwasserstoffe etwas höher siedet als das reine Toluol. Eine einigermaßen befriedigende Trennung dürfte aber auf destillativem Wege nur unter großen Schwierigkeiten zu erreichen sein.

Anschließend begannen die Vorversuche zur Herstellung von Nitrotoluol, zunächst nur in kleinen Mengen und chargenweise. Salpetersäure und Toluol wurden zusammen gegeben, erhitzt und nach dem Abkühlen getrennt. Das Rohnitrotoluol wurde mit Bicarbonat und

Wasser säurefrei gewaschen, darauf die Dichte bestimmt. Da die Dichten der drei Nitrotoluole fast gleich sind, konnte aus der Dichtemessung des Reaktionsproduktes unmittelbar auf den Gehalt an Nitrotoluolen geschlossen werden.

Tabelle II

Einsatz 20 cem Toluol, Reaktionsdauer 3 Std.

Menge	HNO ₃	Reaktionsprodukt	
	D20	D20	np20
20	63 %	1,037	1,5215
24	56 %	1,012	1,5163
29	48 %	0,954	1,5057
36	40 %	0,917	1,4994
47	32 %	0,874	1,4917

Wie aus voranstehender kleiner Tabelle ersichtlich, ist die Umsetzung in erheblichem Maße von der HNO₃-Konzentration abhängig, die HNO₃-Menge ist bei allen Versuchen konstant. Mit konzentrierter Säure werden 59 % Nitrotoluol erhalten, mit 32 %iger Säure dagegen nur 3 %. Der HNO₃-Überschuß betrug bei obigen Versuchen 50 %.

Tabelle III

Einsatz 30 cem Toluol, Salpetersäure D20 = 1,51 entspr. 94 % HNO₃.

HNO ₃ -Menge	Reaktionsdauer	D20-Reaktionsprod.	np20-Reakt. Prod.
10	15'	1,006	1,5162
15	15'	1,077	1,5293
10	60'	1,013	1,5170
15	60'	1,085	1,5305
10	120'	1,021	1,5188
15	120'	1,081	1,5301

Tabelle III enthält einige Versuche mit höchstkonzentrierter Salpetersäure. 10 cem entsprechen 72 % der Theorie, 15 cem 110 % der Theorie. Klar ist zu erkennen, daß die Hauptreaktion kurz und in den ersten Minuten erfolgt, denn der Dichteunterschied zwischen dem 15 Min.- und 120 Min.-Versuch ist jeweils minimal. Bemerkenswert ist ferner, daß die Differenz in der Nitrotoluol-Ausbeute zwischen den 10 cem- (72 % der Theorie) und 15 cem- (110 % der Theorie) Versuchen annähernd der Erhöhung der Salpetersäuremenge parallel geht. In den beiden ersten Versuchen beträgt der Anteil an Nitrotoluol 48 und 73 %, in den folgenden 50 und 76 % sowie bei den letzten beiden Versuchen 53 und 75 %. Die Salpetersäuremenge war bei den zweiten Versuchen jeweils um 50 % größer, die Ausbeuten an Nitrotoluol liegen ebenfalls im allgemeinen um 50 % höher gegenüber den ersten Versuchen. Außerdem ist ersichtlich, daß mit der theoretischen Menge Salpetersäure nur annähernd 70 % Ausbeute an Nitrotoluol bei einmaligem Einsatz erhalten werden. Im allgemeinen dürfte dieser Umsatz wohl ausreichen, legt man dagegen auf höhere Nitrotoluolgehalte im Reaktionsprodukt wert, so muß mit 20 - 50 % Salpetersäureüberschuß gerechnet werden.

Einige hier nicht aufgeführte Versuche zeigten ferner, daß beim Erhitzen von Toluol zu Salpetersäure etwas Dinitroprodukt entsteht, ferner die Menge an p-Nitrotoluol größer war, als wenn ungetrocknete Salpetersäure zu Toluol gegeben wurde. Da im ersten Fall der Überschuß an Salpetersäure sehr groß ist, dürfte hierin die Erklärung für die Bildung des Dinitroproduktes zu suchen sein. Für die gleichfalls auftretende, vermehrte Umsetzung zu p-Nitrotoluol läßt sich ein Grund zur Zeit nicht angeben.

Im Folgenden hatten weitere Versuche zum Ziel, durch Nitrierung den größten Teil von Toluol in hochsiedendes Nitrotoluol umzuwandeln und so die Voraussetzung für eine destillative Anreicherung und eventuelle Isolierung des oder der Iso-Kohlenwasserstoffe zu schaffen. Ein Erfolg war diesen Untersuchungen nicht beschieden, da die angereicherte Iso-Fraktion für eine Feinfraktionierung zu gering war.

Die vorliegenden Ergebnisse berechtigten zu dem Schluß, - vor allem, weil die Nitrierung mit hochkonzentrierter Säure ein sehr rasch verlaufender Vorgang ist - daß ein kontinuierliches Nitrierungsverfahren immerhin Aussicht auf Erfolg haben müßte. Zu diesem Zwecke wurde in einer geeigneten Apparatur (vergl. beiliegende Zeichnung) eine Anzahl Versuche durchgeführt.

An einem Rohr aus Jenzer Glas (dem eigentlichen Reaktionsrohr, Durchmesser 22 mm, Länge 1 200 mm) befinden sich drei in verschiedenen Höhen angebrachte Glasablässe zur Abnahme von Salpetersäure und der Reaktionsprodukte. Am Kopf ist ein seitlicher Ansatz angeschmolzen, der einen Rückflußkühler trägt. Hinter dem Rückflußkühler befinden sich zwei Sicherheitswaschflaschen, die gegeneinander geschaltet sind, sie sind zur Absorption von NO_2 teilweise mit Wasser gefüllt. H_2 und NO - soweit sie gebildet werden - entweichen ins Freie. Oben am Jenzer Rohr befindet sich ein Schliff mit zwei Durchgängen. Der erste Durchgang führt bis auf den Boden des Reaktionsrohres und endet in einer kleinen Fritte, durch die das Toluol in feiner Verteilung austritt. Der zweite Durchgang ist nur kurz und kapillar ausgezogen. Er dient der Zuführung von Salpetersäure. Beide Durchgänge tragen oben kalibrierte Vorratsgefäße für Toluol und Salpetersäure. Bis zum 2. Abnahmehahn befindet sich das Reaktionsrohr in einem Heizbad.

Der Betrieb der Apparatur gestaltet sich folgendermaßen: Das Reaktionsrohr wird bis kurz unterhalb des 2. Hahnes mit Salpetersäure - beispielsweise $D_{20} = 1,43$ - beschickt und auf ca. $95 - 100^\circ$ geheizt. Die Salpetersäuremenge beträgt 100 ccm. Dann wird am Kopf des Rohres gleichzeitig Toluol und frische Salpetersäure zulaufen gelassen. Das Toluol tritt - unterwegs schon vorgewärmt - durch die Fritte am Boden aus und reagiert zunächst mit der schon teilweise verbrauchten und mit Reaktionsprodukt vermischten Salpetersäure. Vom Kopf her tritt die Frischsalpetersäure ein, passiert das oben schwimmende Reaktionsprodukt und fällt nach unten. Nun werden am oberen und mittleren Hahn verbrauchte Salpetersäure und Reaktionsprodukt in dem Tempo abgenommen, in dem Frischprodukt zufließt. Der untere Hahn dient vornehmlich der Entfernung von Salpetersäure beim Reinigen der Apparatur und wird während des Betriebes nur selten betätigt. Verdampfendes Toluol fließt durch den Kühler zurück. Die Heizung bleibt bei ca. 100° stehen. In dieser Form betrieben hat die Apparatur wochenlang ununterbrochen gelaufen.

Das Reaktionsprodukt wird im Scheidetrichter von der Salpetersäure getrennt, die durch Einleiten von Nitrosen Gasen wieder aufkonzentriert

triert werden kann. Dann wird das Rohprodukt mit Wasser und Natriumcarbonat gemaschen. Über Calciumchlorid getrocknet und fraktioniert. Legt man auf die Trennung von o- und p-Nitrotoluol keinen Wert, so genügt es, bis 125° bei 10 mm Hg. abzudeppen. Doch ist auch zwischen 125° und 145° eine weitgehende Trennung in o- und p-Nitrotoluol möglich. (Vergl. dazu die beiliegenden Siedekurven.) Eine Abtrennung des nicht umgesetzten Toluols bei Normaltemperatur ist wenig empfehlenswert, da hierzu die Temperatur bis 200° gesteigert werden muß und unter diesen Bedingungen schon eine geringe Zersetzung und Verharzung der Nitrotoluole eintritt. Vielleicht destilliert man in technischen Betrieb am besten so, daß man die Hauptmenge des nicht umgesetzten Toluols bei Normaldruck und bis 125° abnimmt. Anschließend schaltet man auf Vakuum um und zieht nun noch bis ebenfalls 125° die kleine Zwischenfraktion ab. Als Rückstand hinterbleibt das Roh-Nitrotoluol, das gegebenenfalls nur in bekannter Weise der Weiternitrierung zugeführt werden kann.

Nachstehende Tabelle IV zeigt die Ergebnisse verschiedener Versuche, die längere Zeit kontinuierlich gelaufen haben.

Tabelle IV

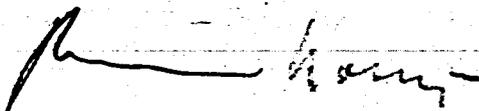
Einsatz HNO ₃ /Std. D ₂₀ =1,48	Einsatz HNO ₃ /Std. D ₂₀ =1,40	Toluol	HNO ₃ Überschuß	D ₂₀ Reakt. Prod	Vol. % Nitrotol.	Reaktions- Temperatur
-	120	120	40 %	0,881	5 %	100°
120	-	120	100 %	1,06	70 %	100°
60	60	120	65 %	0,968	32 %	100°
60	-	60	100 %	1,183	100 %	100°
60	60 (1,51)	120	115 %	1,13	90 %	100°
90	-	120	55 %	1,098	80 %	100°

Wie ersichtlich, hängt die Umsetzung stark von der Säurekonzentration und -Menge, sowie der Reaktionszeit ab. Reihe 2 und 4 ergeben das eine Verdoppelung der Reaktionszeit durch Halbierung des Einsatzes den Nitrotoluolgehalt von 70 % auf 100 % steigen läßt. Wie stark die Ausbeute von der Säurekonzentration abhängt, zeigen Zeile 3 und 6. Der Überschuß ist bei beiden Versuchen fast gleich, aber die angewandte Konzentration ist in dem letzten Fall erheblich höher (86 %ige Säure gegen 72 %ige Säure), und damit steigt die Ausbeute auch bedeutend an, von 32 auf 80 %. Zeile 1 kann man hierzu auch noch vergleichen: bei angenähert gleichem Überschuß wie 3 und 6, aber einer Säurekonzentration von 63 % beträgt die Ausbeute an Nitrotoluol nur ca. 5 %. Also kommt für die kontinuierliche Nitrierung praktisch nur hochkonzentrierte Salpetersäure infrage, und zwar mit einem HNO₃-Gehalt von zweckmäßig über 85 Gew. % HNO₃. Daß auch bei dieser Säure der Umsatz noch stark konzentrationsabhängig ist, zeigen Zeile 2 und 5, die bei fast gleichem Säureüberschuß einmal 70 % Umsatz (mit 86 %iger Säure) und einmal 90 % Umsatz (mit 92 %iger Säure) ergaben. Die "überschüssige" Salpetersäure fällt nach der Nitrierung als "verdünnte" Salpetersäure an und kann dem Wiederaufkonzentrieren erneut eingesetzt werden. Auf 100 %igen Umsatz berechnet ist die Ausbeute fast theoretisch, da Nebenreaktionen wie Oxydation der Seitenketten, Sprengung des Benzolkerns usw. praktisch nicht auftreten.

Über die Abhängigkeit des Umsatzes von der Reaktionstemperatur kann im Moment noch nichts gesagt werden, da nur bei Temperaturen um 100° gearbeitet wurde. Doch dürfte in diesem Bereich und beim Arbeiten in der flüssigen Phase wohl ein Maximum an Nitrotoluolausbeute vorliegen.

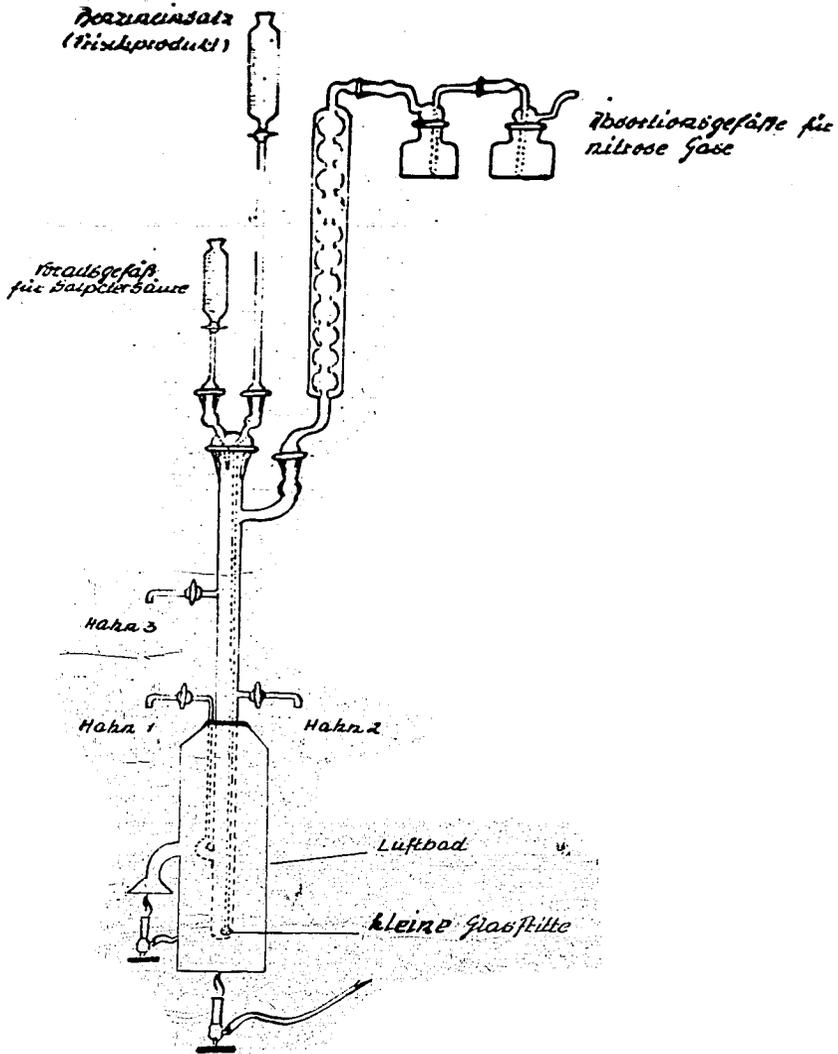
Die destillative Aufarbeitung zweier Reaktionsprodukte mit ca. 70 % Nitrotoluolgehalt ist in den anliegenden Kurven gegeben. Da auch sämtliche Zahlenangaben dort enthalten sind, dürfte sich ein Kommentar hierzu erübrigen.

Eine kleine Probe des Rohproduktes aus der zweiten Destillation wurde in bekannter Weise auf Trinitrotoluol weiterverarbeitet. Das erhaltene Trinitrotoluol besaß nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol-Alkohol den theoretischen Schmelzpunkt von $81,2^{\circ}$.



U01049

Glasapparatur zur Filtrierung von Toluol
mit hochkonzentrierter Salpetersäure im
Gegenstrom.



N.T. 1 (Vakuumdest. b. 50 mm Hg)

(Nitro-Toluol)

00.1.000

°C	room °C	cm ³	Vol. %	D ₁₅
27.9		43	25	
35.0	11.0 - 11.2	11.0	6.7	0.8482
35.0		28.0	16.3	0.8571
35.0: Wae.	2.08.0	8	0.6	1.015
12.0 - 13.0	22.0	44	2.6	1.143
13.0 - 13.0	23.0	73.0	42.6	1.159
14.0 - 14.3	23.6.0	3.0	1.8	
14.3 - 14.3	24.2.0	7.43	3.3	
		53	3.1	

Rückst.

aufgeteilt in einen festen und einen flüssigen Anteil

Menge fest (p-Nitro Toluol)
- 185 gr kam zur 8 Fraktion

Menge flüssig (O-Nitro Toluol)
- 125 gr D₁₅ = 1.154 kam zur 6 Fraktion

10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 10 20 30 40 50 60 70 °C

N.T. 2 (Vakuumdest. b. 50 mm Hg)

(Nitro Toluol)

Frakt. °C	cm ³	Vol. %	D ₁₅
Tiefkond.	87	4.3	0.8589
28.8 - 37.2	13.0	6.3	0.8523
37.2 - 37.2	4.48	22.0	0.8609
37.2 - 5.0	3	9.1	
5.0 - 11.0	5.6	2.8	1.1209
11.0 - 13.0	1.8	0.9	1.1299
13.0 - 13.1	1.21	5.9	1.1659
> 13.1	11.77	57.7	1.1769

→ vom O-Nitro-Toluol

→ O + p-Nitro-Toluol

10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 10 20 30 40 50 60 70 °C

Oberhausen-Kolten, den 28. August 1944

VL Rg/Se.

11/1/1

001051

B

Herren Professor Dr. Martin
Direktor Dr. Hagemann

Betrifft: Herstellung von Nitrotoluol unter Verwendung niedrig-
konzentrierter Salpetersäure.

Im Zuge der Ersparnis von hochkonzentrierter Salpetersäure sowie Schwefelsäure, die bisher vorwiegend zur Herstellung von Mononitrotoluol Verwendung fanden, wurde untersucht, inwieweit sich eine brauchbare Umsetzung unter Einsatz von verdünnter Salpetersäure ohne Verwendung von Schwefelsäure ermöglichen ließe. Darüber hinaus sollte festgestellt werden, ob als Ausgangsprodukt auch ein Rohtoluol mit a. 3 - 5 Vol.-% Isoparaffinen für die Nitrierung mit verdünnter Salpetersäure in Frage kommen würde, weil die Gefahr einer Tetranitromethanbildung bei der Herstellung von Nitrotoluol aus Rohtoluol und Nitriersäure außerordentlich groß ist.

Die Versuche wurden in kleinen Glaskölbchen von 250 ccm Volumen und aufgesetztem Rückflußkühler durchgeführt. Katalysatoren wurden nur in geringem Umfange verwendet. Das Rohtoluol und die Salpetersäure wurden zusammengegeben und eine bestimmte Anzahl von Stunden zum Sieden erhitzt. Das sich bildende Abgas wurde analytisch untersucht, vorwiegend im Hinblick auf die Möglichkeit einer auch hier auftretenden Tetranitromethanbildung. Der Salpetersäureüberschuß betrug zwischen 50 und 100 % der Theorie.

Wie die Versuche ergaben, ist auch bei längerer Kochzeit unter Verwendung von 40 %iger Salpetersäure ($d_{20} = 1,25$) kein nennenswerter Umsatz zu Nitrotoluol zu erreichen. Es wurde weniger als 10 % Ausbeute erzielt. Mit 48 %iger Salpetersäure ($d_{20} = 1,30$) gelang es immerhin, Umsätze bis zu 35 % zu erreichen, wobei bei einer Reaktionsdauer von 90 Min. die Salpetersäure sowohl portionsweise als auch auf einmal zugegeben wurde. Beim portionweisen Zugeben war die Dichte meistens etwas niedriger als beim sofortigen Zugeben der Gesamtmenge. Wurde die Konzentration der Salpetersäure auf 55 % erhöht ($d_{20} = 1,35$), ging der Umsatz auf 50 - 55 % herauf, nach 90 Min. Reaktionszeit betragen die Dichten 1,04 und 1,05, die Ausbeute an Nitrotoluol lag praktisch zwischen 90 und 100 %. Auch hier hatte ein stufenweises Zugeben der Salpetersäure keinerlei Vorteile gegenüber dem Gesamteinsatz zu Beginn der Reaktion.

Eine Verlängerung der Reaktionszeit über 90 Min. hinaus bis zu insgesamt 8 Std. ergab, daß mit 48 %iger Salpetersäure immerhin Umsätze bis zu 45 % erreicht werden konnten, wobei in den letzten 4 Stunden der Dichteanstieg allerdings nur geringfügig war, also eine Neubildung von Nitrotoluol kaum noch stattfand.

im Recycle

Farde statt 48 Kiger Salpetersäure 55 Kige Salpetersäure eingesetzt, so konnten mit 100 % Säureüberschuß Enddichten von 1,15 - 1,17 erreicht werden, d.h. es lag praktisch reines Mononitrotoluol vor. Die Ausbeute betrug 90 - 95 %. Allerdings bildete sich in geringem Maße als Nebenprodukt etwas Nitrobenzoesäure, und zwar vorwiegend p-Nitrobenzoesäure, die nach dem Abkühlen vorwiegend aus der Salpetersäurephase in langen Nadeln auskristallisierte und durch Schmelzpunkt, Stickstoffbestimmung sowie Feststellung der NZ identifiziert wurde. Der Säureüberschuß bei diesen Versuchen belief sich auf 100 - 125 % der Theorie. Die nach dem Versuch abgetrennte Restsalpetersäure läßt sich durch Einleiten von nitrosen Gasen jederzeit wieder aufkonzentrieren.

Zur Frage der Tetrannitromethanbildung bei diesen Versuchen wäre zu sagen, daß analytisch faßbare Mengen nicht gefunden werden konnten. Die Kleinheit des Versuchsmaßstabes schließt aber die Bildung von geringen Mengen Tetrannitromethan keineswegs aus. Deshalb ist eine größere Apparatur zur Überprüfung der Kleinversuche bereits fertiggestellt und soll nach Lieferung der benötigten Menge Roholuol alsbald in Betrieb genommen werden. Im Endgas waren neben Stickstoff vorwiegend NO und CO₂ nachzuweisen, die durch Reduktion der Salpetersäure bei der Oxydation eines geringen Teiles der Kohlenwasserstoffe und Salpetersäurezerersetzung entstanden sind. Der Nachw. is einer gewissen Menge Kohlensäure läßt darauf schließen, daß ein kleiner Teil der Kohlenwasserstoffe oxydativ abgebaut wurde. Ob dieses vorwiegend die vorhandenen Isoparaffine gewesen sind, läßt sich vorläufig noch nicht entscheiden. Es gelang auch nicht, die evtl. unangegriffenen Isoparaffine durch Abdestillieren gebildeten Nitrotoluols anzureichern. Die Frage ihres Verbleibs bedarf noch einer näheren Klärung.

Eine Anzahl von Versuchen, die eine Steigerung des Umsatzes durch Zusatz kleiner Mengen Katalysatoren, wie beispielsweise Ammoniumvanadat und Eisennitrat, beabsichtigte, verlief erfolglos. Die Umsätze waren mit den Katalysatoren nicht höher als ohne Zusatz. Allerdings scheint beispielsweise Eisennitrat die Nebenreaktion, nämlich die Bildung von Nitrobenzoesäure, zu begünstigen, da die gefundenen Ausbeuten an Nitrobenzoesäure bei Verwendung von Eisennitrat um ein Vielfaches höher waren als ohne diesen Zusatz. Ohne Verwendung von Katalysatoren wurde bei 90 Min. Reaktionsdauer Nitrobenzoesäure nur spurenweise gefunden, selbst nach 8-stündiger Reaktionsdauer hatte sich weniger als 1 Gew.-% gebildet.

Parallel mit diesen Versuchen wurde eine Reihe von Untersuchungen begonnen, welche die Möglichkeit einer katalytischen Nitrierung von Roholuol ins Auge faßte. Zur Verwendung stand ein kleiner Aluminiumblockschrägofen, welcher ein Kontaktvolumen von 40 ccm aufnehmen konnte. Da die Versuche über das Anfangsstadium noch nicht hinausgekommen sind, kann Abschließendes auch noch nicht mitgeteilt werden. Grundsätzlich scheint die Nitrierung auf diesem Wege aber durchführbar zu sein. Als Kontakte kamen zur Verwendung: Quarz, Korund, Silikagel, Sterchamol, Bimsstein usw. Die Kontaktbeaufschlagung belüftet sich auf 60 - 150 Vol.-% Flüssigeinsatz pro Stunde an Toluol, bezogen auf Kontaktvolumen, und etwa die gleiche Menge an Salpetersäure

Die Konzentration der Salpetersäure liegt zwischen 48 und 63 %. Mit 48 %iger Säure war der Umsatz noch relativ gering, hingegen wurden mit 55 %iger Säure schon bis zu 35 % Nitrotoluolumsatz bei einmaligem Durchgang erreicht. Mit 63 %iger Salpetersäure lassen sich 50 - 55 % Nitrotoluol erzielen. Die Ausbeuten betragen 90 - 95 % der Salpetersäureüberschuss bewegt sich im allgemeinen zwischen 50 und 100 % der Theorie. Die Reaktionstemperatur scheint nach den bisher vorliegenden Ergebnissen ein Maximum an Umsatz bei 150° zu ergeben, jedenfalls liegen die Ausbeuten an Nitrotoluol oberhalb und unterhalb dieser Temperatur erheblich niedriger. Von den bisher untersuchten Katalysatoren hat sich SiO_2 und Sterohanol am besten bewährt. Die Versuche werden fortgesetzt.

ham-