

BAG No. 3520

BAD SACHSA

7. ARTICLE ON NITRATION

OF

PARAFFINE

HYDROCARBONS

Über die Nitrierung höhermolekularer Paraffinkohlenwasserstoffe*)

Von Dr. phil. habil. Ch. GRUNDMANN

Forschungslaboratorium der Henkel-Gruppe, Rodleben bei Dessau-Roßlau.

12. 6. 43

Seit es in den letzten Jahren H. B. Haß u. Mitarb. in den USA gelungen ist, in technisch befriedigender Weise die niedersten Homologen der Methan-Reihe durch direkte Nitrierung in niedermolekulare Nitroparaffine überzuführen, erschien es durchaus möglich, auch für die höheren Glieder der Reihe Verfahren zu finden, die eine glatte Nitrierung gestatten.

Die außerordentlich große Reaktionsfähigkeit der Nitroparaffine, die einerseits auf der Aktivierung der benachbarten Wasserstoff-Atome und andererseits auf den durch Reduktion der Nitro-Gruppe möglichen Abwandlungen beruht, läßt diese Körperklasse als Ausgangspunkt zu weiteren Synthesen besonders reizvoll erscheinen.

In der älteren Literatur ist über die Nitrierung höhermolekularer Paraffin-Kohlenwasserstoffe so gut wie nichts bekannt.

Das Konowalowsche Verfahren¹⁾, bei dem der flüssige Kohlenwasserstoff mit sehr verdünnter Salpetersäure (d 1,15—1,07) im Einschmelzrohr für längere Zeit auf Temperaturen zwischen 100° und 140° erhitzt wird, ist nur an Kohlenwasserstoffen bis etwa 8 C-Atomen ausprobiert worden; zudem wird angegeben, daß sich die linearen, unverzweigten Glieder der Reihe besonders schwer nitrieren lassen.

Worstell²⁾ hat eine Reihe von Paraffinkohlenwasserstoffen bis C₁₁ durch Kochen mit konz. Salpetersäure unter Rückfluß nitrieren können. Sein Ausgangsmaterial war durch Fraktionierung eines pennsylvanischen Straight-run-Benzins gewonnen, die absolute Einheitlichkeit und die chemische Konstitution der angewandten Paraffine ist daher fraglich; Worstell nimmt ohne näheren Beweis an, daß n-Paraffin-Kohlenwasserstoffe vorliegen. Im Gegensatz zu allen anderen Angaben will Worstell als einzige Reaktionsprodukte 1-Nitro- und 1,1-Dinitro-paraffine erhalten haben. Wenn auch seine Ausbeuten sehr mäßig sind, so war doch diese Angabe interessant genug, um eine Nachprüfung seiner Versuche zu veranlassen, da sich 1-substituierte Nitroparaffine mit konz. Mineralsäuren glatt zu den entsprechenden Fettsäuren und Hydroxylamin verseifen lassen.

Die Nacharbeitung seiner Angaben zeigte, daß die in Ausbeuten von nur 10—20% entstehenden Nitroparaffine zum allergrößten Teil aus sekundären Nitro-Kohlenwasserstoffen bestehen. Von verschiedenen Versuchen, die angestellt wurden, soll hier als Beispiel die Nitrierung von Oktan nach Worstell beschrieben werden:

100 g n-Okтан (aus n-Oktylchlorid über die Grignard-Verbindung hergestellt; Kp 126—127°, Ausbeute 81% d. Th.) wurden mit 165 g konz. Salpetersäure (d 1,41), entsprechend 2 Mol, unter Rückfluß und Rückfluß 20 h gekocht. Man verdünnte nach dem Erkalten mit 100 cm³ Wasser und trennte die obere Schicht ab (95 g). Zur Entfernung von durch Oxydation gebildeten Fettsäuren wurde erschöpfend mit gesättigter Natriumbicarbonat-Lösung gewaschen; ungelöst blieben 84 g. Das Produkt wurde fraktioniert, wobei zwischen 125 und 135° 64 g überdestillierten, die im wesentlichen aus unangegriffenem Okтан bestanden. Der Rückstand, l. V. destilliert, lieferte 12,5 g Nitrooktan vom Kp₁₀ 97—102°, der Rest besteht aus höher nitrirten Verbindungen, die z. T. nicht mehr unzersetzt destillierten.

Das so gewonnene Nitrooktan wurde nach einer Vorchrift des Amer. Pat. 2 113 813³⁾, das die Gewinnung von Fettsäuren durch Verseifung primärer Nitroparaffine zum Gegenstand hat, behandelt.

16,1 g Nitrooktan werden mit 25 cm³ einer Mischung von 68 g konz. Schwefelsäure und 18 g Wasser unter Rühren und Rückfluß langsam zum Sieden erhitzt. Plötzlich setzt eine lebhafte Reaktion ein, die unter Entwicklung von SO₂ und nitrosen Gasen zu völliger Zerstörung der organischen Substanz führt. Der Kohlenhalt besteht danach aus einer schwarzen kohligen Masse, aus der sich nur Spuren von Fettsäuren extrahieren lassen.

Das hier beschriebene Verhalten des Nitrooktans ist nach den Angaben der Literatur für sekundäre Nitroparaffine charakteristisch.

In den letzten Jahren ist von H. B. Haß u. Mitarb.⁴⁾ ein neues Verfahren zur Nitrierung von Grenzkohlenwasserstoffen ausgearbeitet worden, das in den USA bereits einige technische Bedeutung erlangt hat. Man leitet ein Gemisch von dampfförmiger Salpetersäure oder auch NO₂ und dem gasförmigen Kohlenwasserstoff durch eine auf 300—500° geheizte Reaktionskammer. Um Explosionen zu vermeiden, muß man ein genau bestimmtes Mischungsverhältnis von Salpetersäure und Kohlenwasserstoff einhalten und mit hohen Strömungsgeschwindigkeiten arbeiten. Das Verfahren ist nur anwendbar in der vorliegenden Ausführungs-

form bei gasförmigen oder leicht verdampfenden Kohlenwasserstoffen; praktisch ist es auch nur in der Reihe: Äthan bis Pentan ausprobiert worden. Zur Gewinnung höhermolekularer Nitroparaffine ist es prinzipiell ungeeignet, da die zu erwartenden Verbindungen sich bei den notwendigen hohen Reaktionstemperaturen sofort zersetzen würden. Aus der Literatur ist bekannt, daß bereits Nitroparaffine ab C₆ sich schon bei ihrer Siedetemperatur zu zersetzen beginnen.

Es erschien deswegen zwingend notwendig, bei tieferer Temperatur, also in flüssiger Phase, zu arbeiten. Die Hauptschwierigkeit, die sich der Nitrierung von Paraffin-Kohlenwasserstoffen in flüssiger Phase entgegenstellt, ist schon von Haß erkannt und eingangs seiner erwähnten Arbeiten über die Nitrierung der Homologen des Methans gewürdigt worden. Es ist dies erstens die absolute gegenseitige Unlöslichkeit von Kohlenwasserstoff und Salpetersäure — gleichgültig welcher Konzentration — und zweitens die mehr oder weniger große Löslichkeit der Nitro-Verbindungen in der Säure. So werden beim Arbeiten im flüssigen Zweiphasen-System die primär gebildeten Nitro-Produkte rasch weiter verändert. Diese Schwierigkeiten werden vermieden, wenn man durch den flüssigen, auf Reaktionstemperatur vorgewärmten Kohlenwasserstoff überhitzte dampfförmige Salpetersäure in möglichst feiner Verteilung hindurchleitet.

Bei diesem Verfahren werden in glatter Reaktion Nitroparaffine als praktisch überwiegende Reaktionsprodukte gebildet, daneben geringe Mengen Fettsäuren. Die Reaktionstemperaturen liegen stets über dem höchsten Siedepunkt der Salpetersäure (~121° für eine 65—70%ige Säure), andererseits ist die obere Temperaturgrenze durch die beginnende thermische Zersetzung der Nitroparaffine gegeben.

Für die Durchführung des Verfahrens wurde folgende Apparatur gebaut, die in der Abbildung schematisch dargestellt ist.

Der wesentlichste Teil der Apparatur ist das zylindrische Reaktionsgefäß A, das zu zwei Dritteln in ein passendes Heizbad B (Öl- oder Luftbad) eingesenkt ist und bei zwei Drittel Füllung etwa 500 g Kohlenwasserstoff faßt. In dem Reaktionsgefäß befindet sich die Überhitzerschlange C, die an ihrem unteren Ende in der Nähe des Bodens des Reaktionsgefäßes eine Gasverteilungsplatte D aus porösem Material trägt. Das obere Ende der Schlange führt aus dem Reaktionsgefäß heraus und endet im Vorstoß E. In den Vorstoß hinein ragt der Ablauf des langgestielten Tropftrichters F, der in die Capillare G ausläuft; durch den Hahn H₁ ist der Zulauf aus dem Tropftrichter F abzusperrbar. Am Boden des Reaktionsgefäßes A setzt das heberartig gebogene Ablaufrohr J an, durch das die Reaktionsprodukte nach beendeter Operation aus A durch Öffnen des Hahnes H₂ abgezogen werden können. Im oberen Teil des Reaktionsgefäßes ist neben dem langen Stabthermometer K das Abzugsrohr I eingeführt; die entweichenden Gase und Dämpfe gelangen in den Flüssigkeitsabscheider M und ziehen nach Passieren des Kühlers N durch O ab. Sie passieren noch einen Strömungsmesser und werden dann in einem Gasometer aufgefangen bzw. in den Abzug geleitet. Das Kondensat sammelt sich im Abscheider M, von wo die öligen Anteile durch P kontinuierlich dem Reaktionsgefäß wieder zufließen, während die sich ansammelnde untere wäßrige Schicht über H₃ von Zeit zu Zeit abgelassen wird.

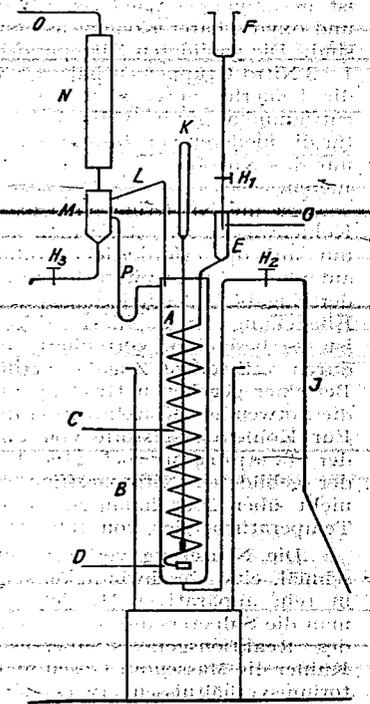


Abb. 1. Labor-Apparatur zur Nitrierung von höhermolekularen Kohlenwasserstoffen.

*) Vorgelesen vor dem Bezirksverband Gau Berlin und Mark Brandenburg am 10. Februar 1943.

¹⁾ M. Konowalow, Ber. dtsch. chem. Ges. 26, B 878 [1893] u. spätere Arbeiten.

²⁾ Amer. chem. J. 20, 202 [1898]; 31, 210, 218 [1899].

³⁾ Chem. Ztbl. 1938 II, 176 (Purdue Research Foundation).

⁴⁾ Ind. Engng. Chem., Anal. Edit., 28, 339 [1936]; 30, 67 [1938]; 31, 648 [1939]; 32, 427 [1940]; 33, 1138 [1941]; Purdue Research Foundation, Amer. Pat. 1 967 667 (Chem. Ztbl. 1935 I, 8188).

Für Laboratoriumszwecke wurde die ganze Apparatur zunächst aus Glas gebaut; die einzelnen Teile sind durch Normalschliffe verbunden.

Das Paraffin wird zunächst auf Reaktionstemperatur angeheizt und die Nitriersäure in den Tropftrichter T eingefüllt. Um über längere Zeitläufe einen gleichmäßigen Zufluß der Säure zu erreichen, eignet sich ein Glashahn schlecht. Die Zuflußgeschwindigkeit wird daher mit Hilfe der Capillare G eingestellt, die man zu geeigneter Weite auszieht. Die Zutropfgeschwindigkeit wird vorher durch Eichung festgelegt. Um lästige Verstopfungen der Capillare durch in der Säure enthaltene Staubteilchen — von denen auch eine etwa 100%ige HNO₃ nicht frei ist! — zu vermeiden, empfiehlt es sich, vorher durch eine Jenaer Glasfritte G 4 zu filtrieren. Man öffnet nun den Hahn H₁ voll, worauf die austretende Säure in der langen Rohrschlange C völlig verdampft und entsprechend der Temperatur des Kohlenwasserstoffs im Reaktionsgefäß A überhitzt wird. Der Dampf tritt durch die Siebplatte D in feinsten Bläschen aus, perlt durch die Flüssigkeit und verläßt das Reaktionsgefäß durch I. Im Abscheider M kondensiert sich ein Gemisch von Wasser bzw. wäbriger Salpetersäure mit mitgerissenem Öl.

Aus dem Kühler ziehen reichliche Mengen mehr oder weniger durch NO₂ gefärbter Gase ab. Je höher die Reaktionstemperatur liegt, um so weniger NO₂ und um so mehr NO enthalten die Gase.

Auf Grund der mit der beschriebenen Apparatur erhaltenen befriedigenden Ergebnisse wurde in Zusammenarbeit mit der Firma Schott, Jena, eine größere Versuchsapparatur mit einem Fassungsvermögen von 50 kg Kohlenwasserstoff aus Glas gebaut, die sich nach unwesentlichen Abänderungen gut bewährt hat.

Als Ausgangsmaterial für die ersten Versuche dienten reine lineare Kohlenwasserstoffe, die aus den entsprechenden reinsten Fettalkoholen durch Dehydratisierung und anschließende Hydrierung des Olefin-Gemisches erhalten wurden. Späterhin wurden in der Hauptsache Kohlenwasserstoff-Gemische aus der Fischer-Tropsch-Synthese verwendet; für die Überlassung größerer Mengen Ausgangsmaterial sind wir der Ruhrchemie, Holten, und dem Krupp-Treibstoffwerk, Wanne-Eickel, besonders zu Dank verpflichtet.

Die Nitrierung von flüssigen Kohlenwasserstoffen von etwa C₈ aufwärts nach diesem Verfahren ist ein denkbar gefahrloser Vorgang. Bei dem beschriebenen Arbeitsprinzip ist es unmöglich, daß jemals größere Mengen Salpetersäure und oxydierbarer Kohlenwasserstoff nebeneinander vorhanden sind. Die gebildeten Nitroparaffine sind, soweit sie je Molekül 1—3 Nitro-Gruppen enthalten, völlig beständige Verbindungen, die keinerlei Sprengstoffcharakter zeigen, ja kaum leichter entflammbar sind als die Ausgangskohlenwasserstoffe. Schon für die niederen von Haß untersuchten Nitroparaffine gilt dies; nur das Nitromethan kann bei kräftiger Initialzündung detonieren.

Da die Nitrierung eine exotherme Reaktion ist, ist der Kohlenwasserstoff, wenn man in größerem Maßstabe arbeitet, nur auf die erforderliche Anfangstemperatur der Reaktion aufzuheizen, der weitere Verlauf kann durch die Schnelligkeit der Zugabe des Nitrierungsmittels gesteuert werden. Da die Einstellung der Capillare schlecht laufend zu verändern ist, ist es besonders vorteilhaft, eine übermäßige Erwärmung durch zeitweilige Zugabe verdünnter Säure zu bremsen. Bei einer gegebenen Großapparatur ist es möglich, empirisch die notwendige Konzentration der Salpetersäure zu ermitteln. Für Kohlenwasserstoffe von C₁₀ an liegt die untere Grenze der Temperatur bei 140—150°, wegen der Zersetzung der gebildeten Nitroparaffine wird man zweckmäßigerweise nicht über 200° hinausgehen, am günstigsten hat sich ein Temperaturbereich von 160—180° erwiesen.

Die Nitrierung verläuft unter diesen Bedingungen sehr schnell, eine Geschwindigkeitsbegrenzung hat sich bisher nur in rein apparativer Hinsicht als notwendig erwiesen; läßt man die Salpetersäure zu schnell Zutreten, so droht der Inhalt des Reaktionsgefäßes überzuschäumen, auch können die Kühler die Massen an Gasen nicht bewältigen. Unter Laboratoriumsverhältnissen erwies sich eine Zutropfgeschwindigkeit von 3—4 cm³/min als zweckmäßig, wobei die Nitrierung bei Anwendung von 1—2 Mol Salpetersäure in 1—2 h beendet ist. Der Kohlenwasserstoff färbt sich im Verlauf der Reaktion infolge Bildung von Nebenprodukten mehr oder weniger stark gelb, die reinen Nitroparaffine sind farblos. Nach Einwirkung von 1,5—2 Mol Salpetersäure tritt i. allg. ein immer stärker werdendes Schäumen auf, das bald zum Abbrechen des Versuches zwingt.

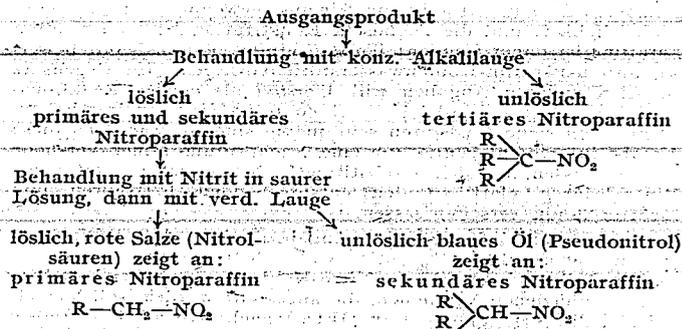
Der Verlauf der Nitrierung erinnert insofern an die bei der Chlorierung von Paraffinen von Asinger u. a. beobachteten Verhältnisse als es niemals gelingt, sämtlichen

Kohlenwasserstoff in Mono-Nitroparaffin überzuführen. Es entstehen stets Gemenge von unverändertem Ausgangsmaterial, Mono- und Polynitroparaffinen. Tab. 1 veranschaulicht diese Verhältnisse am Beispiel der Nitrierung von n-Dodekan, Infolge der vorhin erwähnten Schwierigkeiten des Schäumens ist es noch nicht gelungen, so weit zu nitrieren, bis kein unveränderter Kohlenwasserstoff mehr vorhanden ist. Bei Einwirkung von mehr Salpetersäure auf isolierte Nitroparaffine scheinen auch höher nitrierte Produkte — d. h. solche, die mehr als 2—3 Nitro-Gruppen im Molekül enthalten — nicht in nennenswerten Mengen zu entstehen. Vielmehr tritt dabei die oxydierende Wirkung der Salpetersäure immer mehr in den Vordergrund, es bilden sich neben viel CO₂ Fettsäuren verschiedenster Molekulargröße. Bei richtig geleiteter Nitrierung mit nur 1—2 Mol HNO₃ entstehen dagegen nur untergeordnete Mengen Fettsäuren.

Tabelle 1.
Nitrierung von n-Dodekan mit HNO₃ (d 1,40) bei 180—190°. Reaktionsprodukte in %.

Vers.-Nr.	Molverhältnis KWS:HNO ₃	Dodekan	Nitrododekan	Polynitrododekan	Fettsäuren
42a	1:4	24	4	47	25
8	1:2	33	25	38	4
9a	1:1	43	40	15	2
9b	2:1	58	36	5	1

Die Trennung des Reaktionsgemisches ist im Gegensatz zu den Verhältnissen bei der Chlorierung oder Sulfochlorierung eine wesentlich erfreuliche Angelegenheit: Je nach dem ob die Nitro-Gruppe an eine CH₃-, CH₂- oder CH-Gruppe tritt, entsteht ein primäres, sekundäres oder tertiäres Nitroparaffin, die sich folgendermaßen unterscheiden lassen:



Neben diesen drei Arten von Nitroparaffin liegen in dem Reaktionsgemisch noch erhebliche Anteile von unverändertem Ausgangsmaterial und neutrale Oxydationsprodukte (Ketone) sowie Fettsäuren in geringerer Menge vor. Bei chemisch einheitlichem Ausgangsmaterial kann die Abtrennung der Nitroparaffine rein physikalisch durch einfache fraktionierte Vakuumdestillation geschehen; wie Tab. 2 zeigt, sind die Siedepunktunterschiede so beträchtlich, daß eine glatte Trennung auch ohne wirksame Kolonnen möglich ist.

Tabelle 2.
Vergleich der Siedepunkte von Paraffinen und Nitroparaffinen.

	Kp		Kp
Oktan	124°	Nitro-oktan	97—100°/15 mm
Dekane	179°	Nitro-dekan	82—85°/0,6 mm
Dodekan	214°	Nitro-dodekan	112—114°/0,4 mm
Tetradekane	126°/16 mm	Nitro-tetradekane	133—135°/0,08 mm
Hexadekane	165°/19 mm	Nitro-hexadekane	143—146°/0,06 mm
Oktadekane	170°/15 mm	Nitro-oktadekane	150—155°/0,06 mm

Vorzuziehen ist aber in allen Fällen zunächst eine chemische Abtrennung unter Ausnutzung der erwähnten Alkali-Löslichkeit der primären und sekundären Nitroparaffine, ein Weg, der allein in Betracht kommt, wenn man technische Kohlenwasserstoffgemische von weitem Siedebereich als Ausgangsmaterial verwendet, also z. B. Erdöl-Fractionen, Produkte der Fischer-Tropsch-Synthese oder der Kohlenhydrierung. In diesem Falle würden sich die Siedepunktkurven von Ausgangsmaterial und Nitroparaffin überschneiden, und eine Trennung durch Destillation wird unmöglich. Bei der chemischen Abtrennung bleiben allerdings die tertiären Nitroparaffine bei der Kohlenwasserstoff-Fraktion; durch entsprechende Versuche haben wir uns jedoch überzeugt, daß bei der Verwendung von Produkten der Fischer-Tropsch-Synthese als Ausgangsmaterial vergleichsweise nur unbedeutende Mengen tertiärer Nitroparaffine entstehen, was in

Vers.-Nr.	Ausgangsmaterial	Dichte des HNO ₃	Molverhältnis KWS:HNO ₃	Temperatur	Dauer in min	Produkte in %			
						Neutralfraktion	Mononitro-KWS	Di- u. Polynitro-KWS	Fettsäure
40	Dekalin	1,42	1:1,5	100°	300	28	37	20	0
42	Dekalin	1,42	2:1	100°	90	08	29	9	9
8	Dodekan	1,40	1:2	180-190°	100	31	28	40	1
9	Dodekan	1,40	1:1	180-190°	180	40	30	15	1
12	Dodekan	1,15	1:1	180-190°	180	53	30	11	1
10	Dodekan	1,40	1:2	140°	217	26	40	26	2
27	Dodekan	1,54	1:1	100°	150	47	38,5	14,5	1
18	Dodekan	1,15	1:1	100-105°	900	55	33	12	1
16	Dekalin	1,32	1:1	150-155°	160	75	16	9	0
18	Hexadekan	1,32	1:1,6	180-190°	185	32	44	17,5	0,5
21	Hexadekan	1,32	1:1,5	200-210°	150	38	41**	13	8
20	Oktadekan	1,32	1:1,2	190°	150	35,5	40	16	5
23	Oktadekan	1,54	1:2	170°	60	33	40	19	3
22	F. T. Dieselöl I, Kp 200-300°	1,32	1:2	170°	210	20	68	8	3
26	F. T. Dieselöl I, Kp 200-320°	1,54	1:1	160-170°	75	40	54	6	1,5
31	Kogasin, Kp 320-450°	1,50	1:1,5	160-170°	45	42,5	57	5	2,5
32	F. T. Dieselöl II, Kp 180-260°	1,50	1:1,5	160-170°	65	40,5	54,5	6	1,5
33	F. T. Dieselöl II, Kp 230-340°	1,51	1:1,5	160-170°	75	40,5	57	6	1,5
55	Dieselöl (Krupp), Kp 230-340°	1,50	1:1,5	170-180°	60	28	71	1	0
56	Dieselöl (Ruhrcemie), Kp 200-320°	1,50	1:1,5	170-180°	60	29	67,5	4,5	0
69	Dodekan	NO ₂	1:1,5	175-180°	105	39	44	12	5
70	Dieselöl I, Kp 200-320°	NO ₂	1:1,5	170-180°	90	32,5	58	9,5	0,5

* Etwas 10% der KWS wurden durch Oxydation zerstört!

** Ein Teil der Nitroparaffine wurde thermisch zerstört und als kohliges Rückstand im Reaktionsgefäß gefunden.

guter Übereinstimmung mit der landläufigen Auffassung steht, daß auch die höhermolekularen Fischer-Tropsch-Kohlenwasserstoffe wenig verzweigte Anteile enthalten. Bei Anwendung synthetisch gewonnener n-Paraffine können tertiäre Nitro-Verbindungen natürlich überhaupt nicht entstehen.

Aus den alkalischen Lösungen lassen sich die Nitroparaffine durch Neutralisation mit Kohlensäure wieder ausfällen, während die Fettsäuren dabei in Lösung verbleiben. Auf diese Weise läßt sich das Reaktionsgemisch zunächst in drei Gruppen aufteilen:

1. Unveränderter Kohlenwasserstoff (+ tert. Nitroparaffine und u. U. neutrale Oxydationsprodukte), 2. Nitroparaffine (prim. u. sek.), 3. Fettsäuren. Die so erhaltenen Nitroparaffine können nun durch Destillation leicht getrennt werden in Mono-nitroparaffine, die bis C₁₂ im guten Hochvakuum noch ohne Zersetzung übergehen, und in ein Gemisch von Dinitroparaffinen mit wenig höheren Nitrierungsprodukten, das bei einer Molekülgröße oberhalb C₁₂ auch im besten Vakuum nicht mehr destillierbar ist. Einen Überblick über die Arbeitsbedingungen und die erzielbaren Ausbeuten gibt Tab. 3; die Ausbeuten werden, wie in Tab. 4 am Beispiel des n-Dodekans gezeigt wird, durch die verschiedene Konzentration der Nitriersäure nur wenig beeinflusst.

Tabelle 4.

Nitrierung von n-Dodekan mit HNO₃ verschiedener Konzentration. -Molverhältnis KWS:HNO₃ = 1:1. Temp. 180-190°.

Vers.-Nr.	HNO ₃ in Gew.-%	Dodekan	Nitrododekan	Polynitrododekan	Fettsäuren
27	99	47	38	13	2
11	66	46	39	14	1
13	25	55	33	11	1

Um einen Überblick über die Leistungsfähigkeit des neuen Verfahrens im Vergleich mit den älteren Arbeitsmethoden von *Worstall* und *Konowalow* zu gewinnen, wurde n-Dekalin nach allen drei Methoden nitriert und die Reaktionsprodukte in oben erläuterte Weise in unverändertes Ausgangsmaterial, Nitroparaffin und Fettsäure getrennt, wobei sich folgendes Bild ergab:

Tabelle 5.

Produkte	100 Teile Dekalin liefern nitriert nach:			
	Worstall	Konowalow	Grundmann	
			Versuch 1	Versuch 2
Neutralanteil	43	44	28	68
Nitroparaffin	34	57	63	32
Fettsäure	20	12	9	3
	97	113	100	103

Die höchste Ausbeute an Nitroparaffin liefert also — ohne Berücksichtigung der wiedergewonnenen Anteile an Dekalin — unser Verfahren (Versuch 1). Zieht man aber die wiedergewonnene Menge an n-Dekalin in Betracht, die ja in das Verfahren zurückkehren kann, so scheint die *Konowalowsche* Arbeitsweise günstiger abzuschneiden. Läßt man aber unser Verfahren unter vergleichbaren Bedingungen wie das *Konowalowsche* arbeiten; d. h. mit einem Überschuß an Kohlenwasserstoff im Verhältnis zur Salpetersäure, so fällt der Vergleich zum mindesten nicht ungünstig für unser Verfahren aus (Versuch 2); wie folgende Gegenüberstellung lehrt:

Zur Herstellung von 100 T. Nitrododekan werden verbraucht nach:

Worstall	Konowalow	Grundmann
108	98	Versuch 1
		Versuch 2
		98 T. Dekalin.

Ein weiterer entscheidender Faktor bei dem Vergleich der drei Verfahren, der bisher überhaupt noch nicht berücksichtigt wurde, ist das notwendige apparative Rüstzeug.

Das *Konowalowsche* Verfahren, das als einziges annähernd dieselben Ausbeuten wie unser Verfahren erreicht, ist im Gegensatz zu diesem ein Druck-Verfahren. Bei einer Übertragung in den Großbetrieb würde das eine erhebliche Erschwerung bedeuten.

Es läßt sich somit wohl sagen, daß das hier vorliegende Verfahren gegenüber den bereits bekannten Arbeitsweisen zur Nitrierung von Grenzkohlenwasserstoffen in flüssiger Phase sowohl ausbeutemäßig als auch apparativ bedeutende Vorteile hat.

Es sei hier noch ein Wort über die Stickstoff-Bilanz des Verfahrens eingeschaltet. Die abziehenden Gase haben im Mittel folgende Zusammensetzung:

60% NO
10% N ₂ O
20% N ₂
10% CO ₂
Spuren NO ₂

Bestimmt man neben der Ausbeute an Nitroparaffin die Menge des erhaltenen Gases, so kann man folgende Bilanz aufstellen (Nitrierung von Dieselöl, Kp 200-320°, Ruhrcemie).

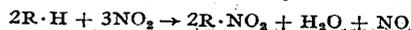
Setzt man die angewandte Salpetersäure zu 100%, so findet man wieder als

Nitroparaffin	65%
NO	23%
NO ₂ und N ₂	12%
	100%

Somit betragen die Verluste an Salpetersäure nur ~12%, das andere geht in Nitroparaffin bzw. leicht wieder zu Salpetersäure regenerierbares Stickoxyd über. Die technische Ausgestaltung dieses Prozesses ist bei Gasen mit einer so hohen Konzentration an NO kein Problem.

Ebensogut wie Salpetersäure aller Konzentrationen lassen sich auch reines Stickstoffdioxid oder Gemische von diesem mit Luft oder anderen Oxyden des Stickstoffs (nitrose Gase) zur Nitrierung verwenden, wobei die verwendete Apparatur sinngemäß abzuändern ist.

Unter Einhaltung der angegebenen Arbeitsweise entstehen dabei in annähernd denselben Mengenverhältnissen Nitroparaffine. Die Reaktion vollzieht sich nach der Gleichung:



Im Gegensatz zu älteren Angaben von *Ch. Gränacher* treten Fettsäuren in kaum höherer Menge auf als beim Arbeiten mit Salpetersäure.

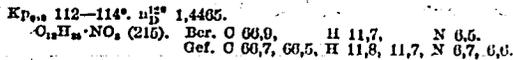
Zur Veranschaulichung der präparativen Aufarbeitung werden im folgenden 3 Beispiele für die Nitrierung von Paraffin-Kohlenwasserstoffen nach unseren Verfahren gegeben:

Nitrierung von n-Dodekan mit HNO₃.

500 g n-Dodekan (dargestellt aus n-Dodecylalkohol durch Wasserabspaltung und Hydrierung der gebildeten Dodecene) werden in der beschriebenen Apparatur mit 200 g Salpetersäure (d 1,40), entsprechend einem Molverhältnis KWS:HNO₃ = 1:1 nitriert. Temperatur 181-188°. Nach 3 h ist die Reaktion beendet, man erhält ein hellgelbes, an der Luft rasch dunkler werdendes Öl, das sofort anschließend mit einer kleinen *Ruhrcemie* im Vakuum fraktioniert wird. Bei 0,4 mm geht das unveränderte Ausgangsmaterial von 58-63° über (230 g), bei 112-123° folgt die Nitrododekan-Fraktion

* Vgl. *F. Ullmann*: Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. IX, S. 1-50.
 *) *Helv. chim. Acta* 3, 721 [1920]; *Ch. Gränacher* u. *P. Schaufelberger*, ebenda 5, 392 [1922].

(216 g), bei 140–142° geht unter beginnender Zersetzung Dinitrododekan (37 g) über. Im Rückstand verbleiben 45 g als dunkelbraunes Öl. Zur weiteren Reinigung wird das Nitrododekan mit einer Lösung von 60 g Kaliumhydroxyd in 250 cm³ Methanol vermischt, nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit 500 cm³ Wasser verdünnt, wobei sich geringe Mengen alkal-unlöslicher Verunreinigungen ausscheiden, die durch mehrmaliges Ausschütteln mit Petroläther entfernt werden. In die klare alkalische Lösung leitet man Kohlendioxyd, bis kein Nitrododekan mehr ausfällt, trennt das aufschwimmende Öl ab und fraktioniert es nach dem Trocknen mit Kolonne im Vakuum.



Nitrierung von F. T. Dieselöl (Kp 200–320°) mit HNO₃.

1 kg Dieselöl (Ruhchemie, Kp 200–320°) wird mit 875 g 98%iger Salpetersäure nitriert. Die Reaktionstemperatur beträgt 170–180°, die Reaktionszeit 60 min, wobei die Dosierungsapillare so eingestellt ist, daß ~4 cm³/min passieren.

Das Reaktionsprodukt, ~1,1 kg, wird dann mit einer Lösung von 200 g Natriumhydroxyd in 400 cm³ Wasser 2 h verrührt, wobei die Temperatur vorübergehend auf 40° bis 50° steigt. Man rührt die zähe Masse mit 2000 cm³ Wasser und läßt nach 20 min Erwärmen auf 40–60° im Scheidetrichter absetzen. In 2–3 h ist eine scharfe Trennung eingetreten. Die untere, klare, rote Lösung der Nitroparaffin-Natriumsalze wird abgezogen. Die untere Schicht wird mit Kohlsäure bis pH 7 neutralisiert. Die aufschwimmenden Nitroparaffine werden abgetrennt und mit Wasser 3- bis 4mal gewaschen. Ausbeute = 747 g. Daneben werden 294 g Neutralanteile gewonnen, die für einen neuen Ansatz Verwendung finden können.

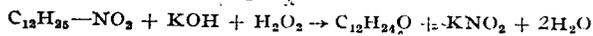
Nitrierung von n-Dodekan mit NO₂.

300 g Dodekan werden auf 180° erhitzt und durch die Verdampferspirale O, die in diesem Falle durch ein Schliffrohr mit einem 200 cm³-Rundkölben verbunden ist, das in ein lauwarmes Wasserbad taucht, 120 g flüssiges Stickstoffdioxyd langsam hineindestilliert, entsprechend einem Verhältnis von KWS:NO₂ = 2:3. Reaktionsdauer: 110 min. Temperatur 175–180°. Die abziehenden Gase nehmen, entsprechend ihrem geringeren Gehalt an Wasserdämpfen, nur so unbedeutende Mengen Kohlenwasserstoff mit, daß sich eine kontinuierliche Rückführung des überdestillierten erübrigt. Das Gas ist auch hier vollkommen farblos und besteht hauptsächlich aus NO neben geringen Mengen CO₂, N₂ und N₂O. Das Reaktionsprodukt (343 g) ist ein bernsteingelbes Öl, das sich an der Luft rasch dunkler färbt. Nach dem Erkalten wird es mit einer Lösung von 110 g KOH in 300 cm³ Wasser 1 1/2 h verrührt, dann mit 600 cm³ Wasser verdünnt und über Natrium im Scheidetrichter stehengelassen, wobei sich 133 g Neutralanteile (hauptsächlich Dodekan) abtrennen lassen. Aus der unteren dunkelroten alkalischen Schicht werden beim Sättigen mit Kohlendioxyd 192 g Nitrododekane gewonnen. Die carbonat-alkalische Lösung liefert schließlich beim Ansäuern mit Mineralsäuren 18 g eines Gemisches von Fettsäuren als braunes Öl von starkem, unangenehmem Geruch (SZ 259). Aus der Nitrododekanfraktion können durch Destillation i. V. wie oben beschrieben 139 g Mono-Nitrododekan erhalten werden.

Bei Beginn dieser Arbeiten wußte man über die bei der Substitution längerer aliphatischer Kohlenwasserstoff-Ketten herrschenden Gesetzmäßigkeiten fast nichts, im Gegensatz zur aromatischen Chemie, wo diese Verhältnisse seit langem so genau bekannt sind, daß man in den meisten Fällen die Stelle, an der ein Substituent eintreten wird, sicher voraus-sagen kann. Auf Grund der neuesten Arbeiten von *Asinger*⁶⁾ über die Produkte der Chlorierung bzw. Sulfochlorierung von Paraffin-Kohlenwasserstoffen scheint es sicher, daß diese Reaktionen ohne erkennbare Bevorzugung eines bestimmten Platzes in einer Kohlenwasserstoff-Kette verlaufen. Es entstehen stets sämtliche möglichen Isomere nebeneinander in Mengenverhältnissen, wie sie durch die statistischen Gesetze verlangt werden. Es lag nahe, anzunehmen, daß Analoges auch für die Nitrierung von Kohlenwasserstoff-Ketten gelten würde. Die Ergebnisse einer orientierenden Vorprüfung schienen dem nicht zu widersprechen: Es ergab sich, daß bei Verwendung eines geradkettigen Paraffins neben geringen Mengen primärer Nitro-Verbindungen die Hauptmenge der Nitroparaffine aus sekundären Nitro-Verbindungen besteht.

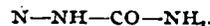
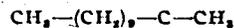
Diese Verhältnisse lassen sich leicht mit Hilfe der bereits oben erwähnten *Viktor Meyers*chen Methode demonstrieren. Man vermischt 1–2 cm³ Nitroparaffin mit der gleichen Menge 25%iger methanol. Kalilauge, verdünnt mit der doppelten Menge Wasser und fügt einige Tropfen gesättigter Natriumnitrit-Lösung zu. Nun säuert man mit verd. Schwefelsäure an, nimmt das abgeschiedene Öl mit etwas Äther auf und macht dann wieder mit Lauge alkalisch. Es ergibt sich folgendes Bild: Zuoberst steht die tiefblaugrüne ätherische Lösung (Pseudonitrole aus sekundären Nitroparaffinen), dann folgt scharf abgegrenzt eine schmale hellrote Zone (farbige Salze der Nitrosäuren aus primären Nitroparaffinen), zu unterst steht die farblose wäßrige Schicht.

Für die Ortsbestimmung der Nitro-Gruppe in den sek. Nitroparaffinen diene als einheitliches Ausgangsmaterial das sekundäre Nitro-dodekan, das nach dem Vorhergesagten die Nitro-Gruppe beliebig an einem der Kohlenstoff-Atome 2–11 enthalten konnte. Es bestand also die Möglichkeit, daß nicht weniger als 5 Isomere, u. U. im Gemisch miteinander, zu unterscheiden wären. Das sekundäre Nitrododekan wurde zu diesem Zweck in alkalischer Lösung nach einem neuen Verfahren mit Wasserstoffperoxyd oxydiert, wobei nach der Gleichung:

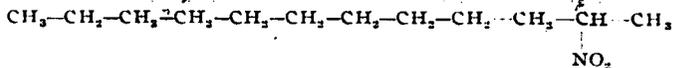


in über 90%iger Ausbeute aus den Nitroparaffinen die Ketone entstehen, die die Keto-Gruppe am gleichen C-Atom tragen, an dem vorher die Nitro-Gruppe stand.

Das hieraus gewonnene Semicarbazon (F. 123–124°) erwies sich nach Analyse, Kristallform und Misch-Schmelzpunkt identisch mit dem Semicarbazon des Methyldecyl-ketons:



Hieraus folgt, daß das zugrunde liegende Nitrododekan die Struktur eines 2-Nitro-dodekans

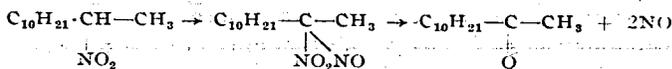


haben muß, u. zw. ergibt sich unter Berücksichtigung der bei gleicher Arbeitsweise aus dem reinen Keton erhaltenen Mengen Semicarbazon für das aus Nitrododekan erhaltene Rohketon ein Gehalt von mindestens 65% an Methyldecylketon, d. h. bei der Nitrierung von n-Dodekan tritt die Nitro-Gruppe zu mindestens 65% in die 2-Stellung des Moleküls ein.

Dieser Befund wurde weiterhin gestützt durch die Darstellung des 2,4-Dinitro-phenylhydrazons, das ebenso wie das Semicarbazon einen erstaunlich einheitlichen Eindruck macht und sofort konstant bei 80–81° schmilzt.

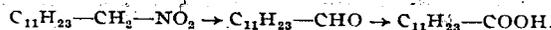
Weiterhin wurde das Semicarbazon des Methyldecyl-ketons in guter Ausbeute auch durch reduktive Spaltung des Nitro-dodekans in saurer Lösung mittels naszierendem Wasserstoff erhalten. Hierbei tritt zunächst Reduktion zum Oxim ein, das in saurer Lösung größtenteils zum Keton aufgespalten wird.

Schließlich wurde das sekundäre Nitrododekan in üblicher Weise mit Nitrit in das Pseudo-nitrol übergeführt, das bei Behandlung mit geringen Mengen konz. Schwefelsäure leicht in Keton und Stickoxyd zerfällt.



Auch in diesem Falle konnte aus der Keton-Fraktion nur das Semicarbazon des Methyldecyl-ketons isoliert werden.

Bei der Oxydation des Nitrododekans mit Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung gehen die geringen Mengen des vorhandenen primären Nitrododekans in Laurinsäure über, da der zuerst gebildete Aldehyd unter den Reaktionsbedingungen weiteroxydiert wird:



Aus der hierbei erhaltenen Menge Säure läßt sich berechnen, daß bei der Nitrierung von Dodekan unter den von uns angewandten Bedingungen sich ~3% 1-Nitrododekan bilden.

Was den nicht in Form definierter Verbindungen erfaßten Rest des Nitrododekans von ~30% betrifft, so können in ihm natürlich isomere sekundäre Nitrododekane vorhanden sein. Wir neigen aber nicht zu dieser Auffassung vornehmlich aus dem Grunde, weil sonst die von Anbeginn vorhandene erstaunliche Einheitlichkeit der Semicarbazone und 2,4-Dinitrophenylhydrazone schwer verständlich ist. Die aus isomeren sekundären Nitrododekanen zu erwartenden verschiedenen C₁₂-Ketone sind teilweise schon bekannt und liefern gut kristallisierende Semicarbazone, deren Schmelzpunkte von dem des Methyldecylketons weit entfernt sind. Solche Körper hätten uns, wenn sie in bemerkenswerter Menge im Roh-Keton vorhanden wären, nicht entgehen können. Wir glauben daher, daß die vorhandene Differenz im wesentlichen auf unvermeidlichen, methodisch bedingten Verlusten beruht, die bei der Durchführung des Abbaus des Nitrododekans eingetreten sind. Bei der Nitrierung von n-Dodekan sind qualitativ dieselben Ergebnisse erzielt worden.

Nach allem, was wir bisher über Reaktionen auf dem Gebiet der Fettchemie wissen, besteht nicht das geringste Bedenken, die am Dekan und Dodekan gewonnenen Erkenntnisse auch auf die höheren homologen, geradkettigen Kohlenwasserstoffe zu übertragen, d. h. auch auf die Mischungen solcher Kohlenwasserstoffe mit 10–20 C-Atomen, die in den entsprechenden Fraktionen der Benzol-Synthese nach *Fischer-Tropsch* hauptsächlich vorliegen. Da also die Nitro-Gruppe zum größten Teil in die 2-Stellung eintritt, liegt hier offenbar ein anderer Substitutionsmechanismus vor als bei der Halogenierung. Die Parallele mit den Vorgängen in der aromatischen Chemie, wo die Halogene Substituenten 1. Ordnung

⁶⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 94, 42, 844, 668 [1942]; vgl. a. H. B. Haß u. Mitarb., Tsd. Bngng. Chem. 27, 1102 [1935]; 28, 338 [1936]; 29, 1337 [1937].

sind, während die Nitro-Gruppe zu den sog. Substituenten 2. Ordnung zählt, liegt auf der Hand.

Betrachtet man die Literatur über die Nitrierung von niedermolekularen Paraffin-Kohlenwasserstoffen in bezug auf die vorhandenen Angaben über die Konstitution der erhaltenen Nitro-Körper, so muß man zunächst die Angaben von *Worstell*, die nicht bestätigt werden konnten, ausschalten. Auch die Ergebnisse, die *Haß* nach seinem Verfahren erhalten hat, sind nicht mit den unseren vergleichbar, da offenbar bei diesem Verfahren atomare Substitution eintritt, der Reaktionsmechanismus läuft über freie Alkyl-Radikale⁹⁾. Es bleibt das *Konowalowsche* Verfahren, das vergleichsweise unserer Methode ziemlich nahe steht. Hierbei sind bei der Nitrierung von geradkettigen Alkanen stets anscheinend einheitliche 2-Nitro-alkane erhalten worden, so aus n-Hexan 2-Nitrohexan¹⁰⁾ in 61%iger Ausbeute bei einer Gesamtausbeute von 63% Nitro-Verbindungen, ebenso aus n-Heptan 2-Nitroheptan und aus n-Oktan 2-Nitrooktan. Der Konstitutionsbeweis für diese Verbindungen wurde durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig erbracht, wobei neben den entsprechenden primären Aminen durch Hydrolyse der intermediär entstehenden Oxime die entsprechenden Ketone erhalten wurden, also aus 2-Nitrohexan Methylbutylketon, aus 2-Nitroheptan Methylamylketon usw. Das aus dem Nitrohexan erhaltene Hexylamin erwies sich als identisch mit einem auf anderem Wege synthetisierten 2-Amino-hexan¹¹⁾.

Es erscheint sehr auffällig, daß diese Andeutungen bisher so wenig Beachtung gefunden haben, wenn man berücksichtigt, daß seit langem bekannt ist, daß die Halogenierung von z. B. Hexan ein Gemisch sämtlicher möglichen Isomeren liefert¹²⁾.

Die praktische Bedeutung des neuen Verfahrens liegt darin, daß es nunmehr gelingt, aus Paraffin-Kohlenwasserstoffen vorwiegend nahezu endständig substituierte Derivate zu erhalten. Gerade für die Synthese capillaraktiver Verbindungen hat es besonderes Interesse, Substanzen zu erhalten, die eine möglichst lange unverzweigte, aliphatische Kette in Verbindung mit einer polaren Gruppe enthalten. In dieser Hinsicht ähneln die Nitroparaffine den natürlichen Ausgangsstoffen für die Synthese capillaraktiver Stoffe, den Fettsäuren, weit mehr als z. B. die Produkte der Halogenierung oder Sulfochlorierung. Infolge ihrer mannigfachen Reaktionsmöglichkeiten sind die Nitroparaffine für synthetische Zwecke ein bedeutsames Ausgangsmaterial.

In ihren physikalischen Eigenschaften bieten die Nitroparaffine nichts Auffälliges. Es sind in reinstem Zustand farblose, für gewöhnlich schwach gelbe, ölige Flüssigkeiten von charakteristischem, zugleich blumigen und fettartigem Geruch, mischbar mit den gebräuchlichen Fettlösungsmitteln. Die Siedepunkte der rein dargestellten Verbindungen sind in Tab. 1 zusammengestellt. Bis C₁₈ sind die Nitroparaffine bei Raumtemperatur noch flüssig. In verd. wäbrigem Alkali lösen sie sich schlecht; infolge mangelnder Benetzung, besser in konz. Laugen, sofort in methanolischer oder äthylalkoholischer Lauge. Die wäbrigen Lösungen schäumen stark und zeigen auch sonst alle Eigenschaften capillaraktiver Stoffe; zu einer praktischen Verwendung eignen sich diese Lösungen jedoch nicht, da sie bereits durch die Kohlensäure der Luft unter Ausscheidung von Nitroparaffin zersetzt werden. Sie sind infolgedessen an der Luft nur bei Anwesenheit eines gewissen Überschusses an freiem Alkali beständig.

Bei der Betrachtung der chemischen Reaktionsmöglichkeiten der Nitroparaffine ist zu berücksichtigen, daß zwei aktive Zentren am Molekül R-CH-NO₂ vor-

handen sind, nämlich neben der Nitro-Gruppe noch das α-ständige Wasserstoff-Atom, das ja auch Ursache der Alkali-Löslichkeit der sekundären (und primären) Nitroparaffine ist. Wir müssen daher unterscheiden 1. Reaktionen, die auf Veränderung der Nitro-Gruppe (Reduktion) beruhen, 2. Reaktionen, die an dem α-ständigen Wasserstoff-Atom angreifen.

Zur ersten Gruppe gehört

a) die Reduktion der Nitro-Gruppe zur Amino-Gruppe. Diese Reduktion läßt sich sowohl mit Natrium und Alkohol als auch mit Zink und Eisessig durchführen. Auf beiden Wegen erhält man jedoch die primären Amine nicht als einziges Reaktionsprodukt, während die katalytische Reduktion mit

⁹⁾ R. McCleary u. E. Degering, Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 30, 64 [1938].
¹⁰⁾ M. Konowalow, J. russ. physik.-chem. Ges. 25, 472 [1893]; Ber. dtsch. chem. Ges. 26, B 878 [1893].
¹¹⁾ M. Konowalow, O. R. hebd. Séances Acad. Sci. 114, 26 [1892].
¹²⁾ A. Michael u. H. Turner, Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 2153 [1906].

Nickel-Katalysatoren unter erhöhtem Druck in geeigneter Weise durchgeführt glatt die Amine liefert¹³⁾. Die Amine sind ihrerseits ein wertvolles Material für die Synthese verschiedenartigster Stoffe, für die bisher als Ausgangsmaterial nur die aus Fettsäuren zu gewinnenden primären geradkettigen Fettamine in Frage kamen.

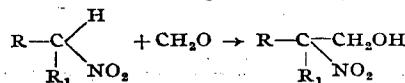
b) Die Reduktion der Nitro-Gruppe zur Oximino-Gruppe findet neben der Bildung von Amin in gewissem Umfange statt, wenn man in saurer Lösung mit naszierendem Wasserstoff reduziert. Das entstehende Oxim wird hierbei alsbald hydrolytisch gespalten, wobei neben Hydroxylamin die entsprechenden Ketone entstehen. Reduziert man in alkalischem Medium, z. B. mit Natrium in Alkohol, so kann man auch leicht die Oxime selbst fassen. Durch *Beckmannsche* Umagerung können aus den Oximen die Säureamide dargestellt werden.

c) Die oxydative Entfernung der Nitro-Gruppe, eine Reaktion, die schon weiter oben bei der Konstitutionsermittlung besprochen wurde, liefert mit H₂O₂ in alkalischer Lösung glatt die Ketone. Ebenfalls durch Oxydation mit salpetriger Säure erhält man, wie schon ausgeführt, über die Pseudonitrole die entsprechenden Ketone bei der Spaltung der Zwischenprodukte mit konz. Schwefelsäure. Die nach einer der erwähnten Methoden gewonnenen Ketone können nun ihrerseits wieder in üblicher Weise zu den entsprechenden sekundären Alkoholen reduziert werden.

Zur zweiten Gruppe gehört

a) die Chlorierung der Nitroparaffine, die sich leicht so führen läßt, daß ausschließlich gem. 2-Nitro-2-chlorparaffine erhalten werden, ohne daß eine weitergehende Chlorierung in der Seitenkette eintritt. Vorteilhaft arbeitet man hierbei in alkalischer Lösung mit Alkalihypochlorit. Ebenso wie die niedrigeren bekannten Homologen haben auch diese höhermolekularen gem.-Chlor-nitroparaffine merkwürdigerweise keinen höheren Siedepunkt als die entsprechenden Nitroparaffine selbst, während sonst stets der Ersatz von Wasserstoff durch Chlor von einer Erhöhung des Siedepunkts begleitet ist. Das Halogen in ihnen ist leicht beweglich, sie bieten daher als Zwischenprodukte unabsehbare Möglichkeiten für weitere Synthesen.

b) die Kondensation der Nitroparaffine mit Aldehyden, die zu Nitroalkoholen führt. Nach *Henry* kondensiert ein Nitroparaffin bekanntlich mit so vielen Mol Aldehyd, wie freie Wasserstoff-Atome vorhanden sind. Während man aus Nitromethan Triole erhält, liefern primäre Nitroparaffine Dirole und sekundäre Nitroparaffine einwertige Nitroalkohole im einfachsten und wichtigsten Fall, der Kondensation mit Formaldehyd, entstehen nach der Gleichung



primäre α-Nitroalkohole.

Diese Verbindungen, die sich durch Destillation reinigen lassen, sind fast geruchlose, farblose beständige Flüssigkeiten, die ein erhebliches technisches Interesse besitzen. Sie lassen sich ebenso glatt wie natürliche Fettalkohole mit den üblichen Mitteln sulfonieren. Ihre sauren Schwefelsäure-ester sind in Form ihrer Alkali-Salze wertvolle capillaraktive Verbindungen.

Am Beispiel der Nitroparaffinalkohole wurde hier nur eine der praktischen Verwendungsmöglichkeiten für diese Körperklasse angedeutet. Durch das beschriebene Nitrierungsverfahren ist aber darüber hinaus ein Ausgangsmaterial erschlossen, das auch in großem Maßstabe leicht zugänglich und noch vielseitiger und interessanter Anwendungen fähig ist.

Eingeg. 12. Februar 1943. [A. 7.]

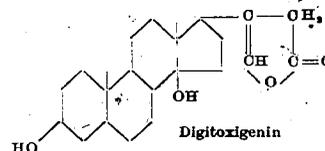
¹³⁾ Vgl. a. K. Johnson u. E. Degering, J. Amer. chem. Soc. 62, 3194 [1939].

Berichtigung.

Die Krötengifte

Von Dr. rer. nat. Hans Behringer.

S. 87, 1. Sp., die Formel für Digitoxigenin muß heißen:



S. 88, 1. Sp., Z. 34 v. u. muß stehen Trioxybufotalan statt Trioxybufotalin.

KWI. für physikalische Chemie u. Elektrochemie, Berlin-Dahlem

Colloquium am 17. März 1943.

Dr. habil. W. Scheele, Celle, Reichsforschungsanstalt f. Seidenbau: *Rheometrische Untersuchungen an organischen Gläsern¹⁾*.

Aus der Analyse der Reaktionsprodukte von Sulfamiden mit Formaldehyd wurde geschlossen, daß diese Harze keine Kettenpolymeren der Methylensulfonamide sind, wie es häufig in der Literatur dargestellt wird. Vielmehr stellen die Harze zu Gläsern erstarrte Schmelzen von Gemischen der Sulfamide mit ihren trimeren Methylen-Verbindungen dar. Nach längerem Tempern auf 174° gehen derartige Gemenge leicht in den Glaszustand über. Die Harze weisen um so geringere Viskosität auf, je mehr Sulfamid sie enthalten. Wird in den Systemen p-Toluol-sulfamid—Methylen-p-toluol-sulfamid und o-Toluol-sulfamid—Methylen-p-toluol-sulfamid das Molverhältnis 7:3 überschritten, so werden keine Harze mehr erhalten; vielmehr bilden sich dann beim Erstarren der Schmelzen Kristallkonglomerate, die von einem Harz durchsetzt sind. Dieses „kritische Molverhältnis“ beträgt im System Benzolsulfamid—Methylen-p-toluol-sulfamid 6:4. Es wurde ferner nachgewiesen, daß die untersuchten Harze bei gleichen Temperaturen und gleichen Molenbrüchen praktisch gleiche Viskosität besitzen. Aus den geschichteten Versuchsergebnissen wurde eine Vorstellung über den inneren Aufbau der Sulfonamid-Harze entwickelt. Da man bei der Einwirkung von Benzamid auf Formaldehyd keinerlei Harze erhält, wird die Bildung der Sulfonamid-Harze vornehmlich auf die Sulfo-Gruppen in den trimeren Methylen-Verbindungen zurückgeführt. Es kommt bei der glasartigen Erstarrung der Schmelzen zur Ausbildung regelloser Molekülaggregate der trimeren Methylen-Verbindungen der Sulfonamide. Beim Zusatz von Sulfamiden werden diese Molekülkomplexe ganz- oder teilweise nach außen abgeschirmt, womit die Abnahme der Zähigkeit der Harze mit steigender Menge an Sulfamid in den Gemischen gedeutet werden kann.

Im zweiten Teil des Vortrages werden die rheologischen Verhältnisse bei Kettenpolymeren behandelt und die Komplikationen, denen man bei der Auswertung von Fließkurvendiagrammen mit quasiviscosem oder quasiplastischem Fließen begegnet, diskutiert. Um die Zusammenhänge zwischen Verformungsvorgang und Temperatur jedenfalls für praktische Zwecke auswerten zu können, wird eine konventionelle Methode der Auswertung von Fließkurvendiagrammen vorgeschlagen. Bildet man das Flächenintegral, welches die Fließkurven mit der τ -Achse und der Ordinate bis zur Fließgeschwindigkeit $v = 5 \cdot 10^{-4}$ bilden, und trägt man den log davon gegen die reziproke absolute Temperatur auf, so erhält man Geraden für die einzelnen Polymerisate. Der Neigungswinkel, den dieses als *Verformungsleistung bezeichnete Integral mit der τ -Achse bildet*, kann als ein Maß für die Temperaturbeständigkeit eines Werkstoffes angesehen werden. Je kleiner der Winkel ist, um so temperaturbeständiger ist das betreffende Polymerisat. Innerhalb einer polymerhomologen Reihe ist der Winkel um so kleiner, je höher der mittlere Polymerisationsgrad ist. In Übereinstimmung mit ihrer hohen Temperaturbeständigkeit zeigen die Oppanole einen weit geringeren Anstieg der Temperaturfunktion der Verformungsleistung als z. B. Polyvinylacetate. Der Einfluß von Plastifizierungsmitteln auf den Verlauf der Temperaturfunktion der Verformungsleistung wurde an einigen Beispielen aufgezeigt.

Physikalisches Institut der Universität Berlin.

Sitzung am 3. Februar 1943.

E. Fues, Breslau: *Über dynamische Raumgitterbeugung im Verlauf der Kikuchi-Linien²⁾*.

Die dynamische Theorie der Raumgitterbeugung erklärt die hyperbelartigen Ausweichungen, welche in manchen Fällen in der Gegend des Schnitts zweier Kikuchi-Linien beobachtet werden, als Wechselwirkung von 3 oder mehr starken Elektronenwellen im Kristall. Die Erscheinung ist aus zwei Gründen für die Strukturbestimmung von Interesse: Erstens erlaubt sie eine experimentelle Bestimmung des Betrags einer Strukturamplitude aus Längenmessungen (nämlich aus dem Abstand der beiden Hyperbelscheitel); zweitens ergibt der Intensitätsverlauf im hyperbelartigen Bereich zum erstenmal eine Beurteilung des Argumentwinkels der (komplexen) Strukturamplitude, also eine Aussage über die Phasenbeziehung der einzelnen Glieder einer Fourierentwicklung des elektrostatischen Potentials im Gitter. In diesem Sinne eröffnet sie im Prinzip die Möglichkeit einer vollständigen Strukturbestimmung der (kontinuierlich gedachten) Verteilung der Elektronendichte im Kristall.

¹⁾ Vgl. Scheele u. Sienke, Kolloid-Z. 97, 176, 100, 361 [1942]; Scheele, Alfets u. Lahaye, ebenda 103, 1 [1943].

²⁾ Eine ausführliche Erörterung erscheint in Ann. Physik.

Deutsche Keramische Gesellschaft e. V.

Sächsische Bezirksgruppe.

Tagung am 21. und 22. November 1942 in Meißen.

Vorsitzender: Dr.-Ing. H. Lehmann, Dresden.

Dr. H. Lehmann, Dresden: *Keramische Rohstoff-Fragen der Gegenwart.*

Vortr. ging zunächst auf das Glasurproblem ein. Der außerordentlich günstige Viskositätsverlauf des Flußmittels V 26, das zunächst in der keramischen Industrie — wahrscheinlich infolge sekundärer Reaktionen — keinen praktischen Erfolg zeigte, war die Veranlassung zur Schaffung neuer Flußmittel, die nunmehr zum ersten praktischen Erfolg durch Schaffung einer Blankglasur für SK 1a/2a führte, die folgende Zusammensetzung hat:

Fritte D 40/I	40	Fritte D 40/I	
Flußmittel E 17	20	Kreide	7,6%
Kaolin Bortewitz	7	Sand	12,7%
Kiesel	5	Kalililiccat	42,4%
Kreide	3	Natronsilicat	16,9%
Zinkoxyd	10	Bariumcarbonat	18,7%
		Magnesit, gebrannt	1,7%

Besonders beachtenswert erscheint, daß sich im Zuge der Arbeiten mit den abgewandelten Flußmitteln auch noch Möglichkeiten für die Herstellung von weiß getrübbten Glasuren mit niedrigem Schmelzpunkt zu ergeben scheinen. Bei den Masserohstoffen ist vor allem zu prüfen, inwieweit auf die bisher vom Hersteller erwünschte rein weiße Farbe der Fertigerzeugnisse verzichtet werden kann, zumal man bereits in größerem Umfang schon vor dem Krieg dazu überging, leicht gefärbte Glasuren mit Elfenbeinfärbton zu verwenden. Wenn man diese Färbung in die Masse verlegt, wird es möglich sein, zu einer bedeutend weitergehenden Ausnutzung der Rohstofflagerstätten und zu einem hochwertigeren Einsatz solcher Tone zu kommen, die infolge geringerer Verfärbungen und teilweise auch infolge etwas höheren Rückstandes leider noch oft auf die Halden wandern. Der Mobilisierung dieser Halden, sofern sie nicht mit Abraum verunreinigt sind, ist auf alle Fälle das größte Augenmerk zuzuwenden, da beträchtliche Werte in ihnen stecken und da es durch ihre Verwendung möglich ist, Einsparungen an menschlicher Arbeitskraft und Energie durchzuführen. Bei der Haldensandverwertung³⁾ sind ferner durch den geringeren spezifischen Mahl widerstand Energie- und Materialeinsparungen beim Mahlprozeß und auf der anderen Seite durch die günstigen Quarzumwandlungsbedingungen Kohleeinsparungen beim Brennprozeß möglich.

Bei den Tonen und Kaolinen, die fein verteilten Schwefelkies enthalten, hat das einfache Verfahren des Auswinterns oder Ausommerns gezeigt, daß dadurch der fein verteilte Schwefelkies weitestgehend oxydiert wird, so daß eine feinkeramische Verwertung der Rohstoffe möglich ist. Für die Zukunft wird als Aufbereitungsverfahren für diese Rohstoffe die Zentrifuge in Frage kommen.

Die Frage des Einsatzes von Weichporzellan wurde nur erwähnt, da kürzlich Funk, Meißen, eingehend dazu Stellung genommen hat⁴⁾. Zum Schluß behandelte Vortr. die Verwendung von Kaolin zur Seifenherstellung; angesichts der großen Mengen, die benötigt werden, wird zu prüfen sein, ob es nicht möglich ist, Rohstoffe einzusetzen, die in keramischer Hinsicht keine so große Bedeutung haben wie die jetzt zur Seifenherstellung verwendeten Kaoline. Durch Verwendung der in der Hüttenindustrie anfallenden Sodaschlacke schließlich als Soda austauschstoff in der Glasindustrie⁵⁾ dürfte wenigstens eine teilweise Entlastung der außerordentlich angespannten Sodaversorgung möglich sein.

Prof. Endell, Berlin, führte dann einen Film vor, der von M. v. Ardenne im Erhitzungs-Übermikroskop aufgenommen war und den Schmelzvorgang der Feinanteile eines glimmerartigen Tonminerals, sowie das Schmelzen zweier verschiedener Kaoline, von denen der eine einen bestimmten Restfeldspatgehalt und der andere glimmerartiges Tonmineral enthält, zeigte.

Prof. Dr. F. Fichtner, Direktor der Staatl. Sammlungen Dresdens und Leiter des Kunstauschusses der Deutschen Keramischen Gesellschaft: *Die Blütezeit der türkischen Fliese.*

Die türkische Fliesenkunst hat Anregungen aus Persien und auch aus China bekommen, wie aus den der Verzierung dienenden Motiven zu ersehen ist. Im 14. und 15. Jahrhundert entwickelten dann die Türken die z. T. vorgefundene Kunst selbständig zur Innenraumgestaltung der Bauwerke der osmanischen Hauptstädte.

9. Jahrestagung am 6. u. 7. Februar 1943 in Meißen.

Vorsitzender: Dr.-Ing. H. Lehmann, Dresden.

Landesgewerbeamt Oberreg.-Rat Dr. Brandt, Dresden: *Über die Wirtschaftlichkeit gewerbehygienischer Maßnahmen.*

Die mit Dr. Bredau, dem kürzlich im Osten gefallenen Betriebsarzt der Keram. Industrie Dresden-Meißen, Bekonnenen Röntgen-Reihenuntersuchungen haben zu wertvollen Erkenntnissen geführt.

³⁾ Ber. dtsh. keram. Ges. 19, 433 [1938]; 20, 113 [1939].

⁴⁾ Sprechsaal Keram., Glas, Email 75, 415 [1942].

⁵⁾ S. dazu auch: Glastechn. Ber. 20, 290, 321 [1942].