

7160

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

Labor-Bericht Nr. ¹⁶⁸⁰ 14.2.1942.

Herren
H. Niemburg
H. Schneider } 3. R.

Dr. G. Melan

Dr. B. Weiß

Nachweis und Konstitution verzweigter Säuren
aus den Fischer-gatsch-Seifenfettsäuren.

Zurück an
SUSANNE SCHNEIDER

St. 40
EA-7336

Stoff 71336

Gez. G. Wischard

Nachweis und Konstitution verzweigter Säuren
aus den Fischer-Gatsch-Seifenfettsäuren.Übersicht

In früheren Arbeiten wurde bereits berichtet über den Gesamtgehalt und die mengenmäßige Verteilung geradkettiger und verzweigtkettiger Paraffinkarbonsäuren in den Seifenfettsäuren aus Fischer-Gatsch-Oxydationsprodukt, Riebeck-Paraffin- und T.T.H.-Paraffinoxidationsprodukt.

Unter den Paraffinkarbonsäuren spielen die verzweigt-kettigen Säuren eine besondere Rolle, da sie einerseits beim biologischen Abbau der Fettsäuren zu nicht gewünschten Abbauprodukten führen, andererseits, besonders die niedriger molekularen Säuren, den Geruch der Seifen ungünstig beeinflussen.

Über die Konstitution dieser Fettsäuren ist bisher nichts bekannt geworden, trotzdem die Kenntnis derselben von Bedeutung ist.

In der vorliegenden Arbeit wurden Fraktionen aus Fischer-Gatsch-Seifenfettsäuren, in welchen nur Säuren mit 10, resp. 11 C-Atomen enthalten sind und in welchen die verzweigten Säuren angereichert sind, einem wiederholten Abbau unterworfen und so die Konstitution der darin enthaltenen verzweigt-kettigen Säuren erschlossen.

Nach ausgedehnten Verarbeiten, über die noch berichtet wird, wurde eine entsprechende Abbaumethode entwickelt und angewandt.

Es wurde gefunden:

- 1) In der Fraktion der Säuren mit 10 C-Atomen liegen neben der normalen Decansäure nur noch 2-Methyl- und 3-Methylnonansäure in geringen Mengen vor.
- 2) In der Fraktion der Säuren mit 11 C-Atomen konnten neben der normalen Undecansäure noch nachgewiesen werden:
2-Methyl-, 3-Methyl-, 4-Methyldecansäure. Neben diesen Säuren liegen in dem Gemisch noch weitere verzweigte Säuren vor. Diese konnten jedoch aus Mangel an Substanz nicht mehr in ihrer Konstitution aufgeklärt werden.

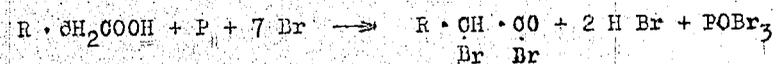
Mendel hat nur unverzweigte Säuren zur nächstniederen Säure abgebaut.

Wie aus der oben angegebenen Formelgleichung ersichtlich ist, erhält man aber nur dann eine Säure, wenn an dem sekundären Kohlenstoffatom zwei Wasserstoffatome hängen. Befindet sich an demselben eine Alkylgruppe, so tritt eine weitere Oxydation beim Blasen mit Luft nicht ein und man erhält ein Keton, sofern letzteres nicht nach Criegee reagiert. Nach hier ausgeführten Versuchen ist dies nicht der Fall.

Damit ist der Weg gegeben, den Sitz einer Verzweigung in einer zu untersuchenden Säure einwandfrei zu bestimmen.

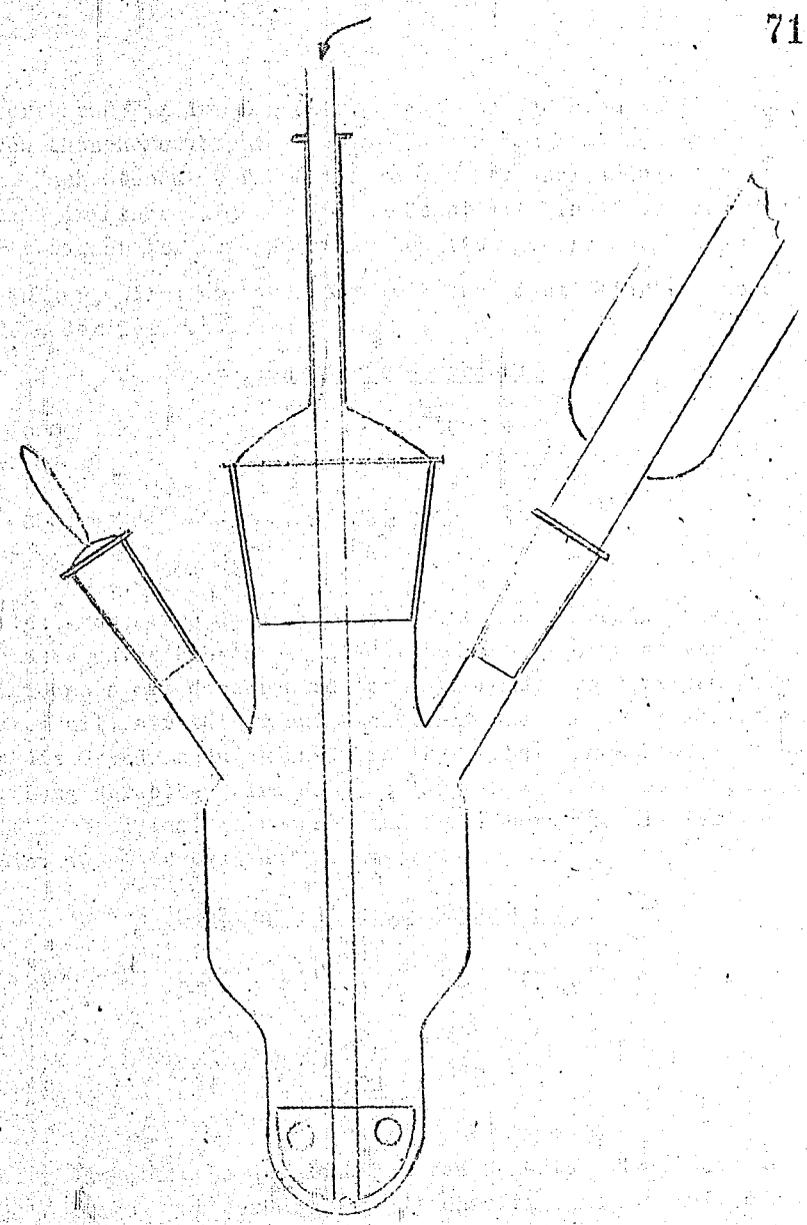
Tritt also im Verlaufe des wiederholten Abbaues einer Säure, der ja jedesmal nur ein Kohlenstoffatom entfernt, als Abbauprodukt ein Keton auf, so kann aus der Zahl, die besagt, wie oft der Abbau durchgeführt worden ist, ohne weiteres die Stellung der Verzweigung erschlossen werden. Liegen Gemische von verzweigt-kettigen Säuren vor, welche die Verzweigung an verschiedenen Stellen tragen, so bekommt man nacheinander verschiedene Ketone. Z.B. liegen zwei Säuren vor, deren eine die Verzweigung in 3- und die andere in 5-Stellung tragen, so bekommt man zum ersten Mal ein Keton nach zweimaligem Abbau; damit ist die 3-Stellung angezeigt, während das andere Keton erst nach 4-maliger Wiederholung des Abbaues auftritt. Die genaue Beschreibung der Durchführung des Abbaues ist im folgenden gegeben.

1. Herstellung des Bromesters.



1 Mol der zu untersuchenden Säure und 1 Mol Phosphor werden in einer Schliffapparatur unter Rühren und Rückfluß auf 50° erwärmt und allmählich 4 Mol Brom (geringer Überschuß) zutropfen gelassen. Die Temperatur wird allmählich so erhöht, daß die Bromwasserstoffentwicklung gut wahrnehmbar wird. Dabei steigt die Temperatur bis 70°. Die Reaktion dauert für 40 g eingesetzte Säure etwa 6 - 7 Stunden.

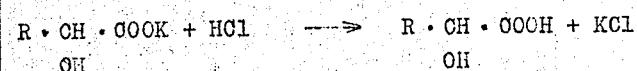
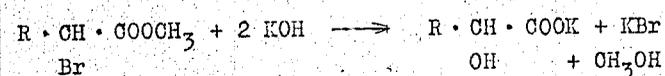
7164



Zur Überführung in den Bromester gießt man das Bromeinwirkungsprodukt von Phosphoroxybromid ab und läßt es langsam in Methanol einlaufen. Nach Stehen über Nacht wird das Methanol abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen, zunächst mit Bisulfitlösung und dann mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen.

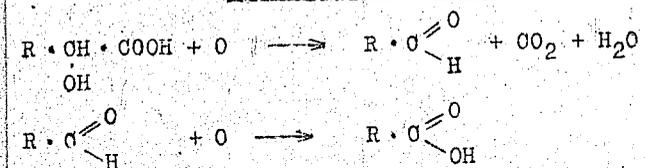
Zur Reinigung wird der Bromester im Vacuum destilliert. Ausbeute etwa 82 % der Theorie.

2. Herstellung der α -Oxysäure.



1 Mol des Bromesters wird mit etwas mehr als 2 Mol 10 %iger wäßriger Natronlauge unter Rühren bei Siedetemperatur 2 Stunden verseift. Nach Verdünnen mit Wasser wird zur Entfernung von etwaigem Unverseifbarem mit Petroläther ausgeschüttelt und aus der alkalischen Lösung die Oxysäure durch Ansäuern in Freiheit gesetzt. Die ätherische Lösung derselben wird dann so lange mit Wasser ausgeschüttelt bis sie neutral ist, getrocknet und der Äther abdestilliert. Ausbeute: 100 % bezogen auf Bromester.

3. Spaltung mit Bleitetraacetat.



a) die Apparatur.

Da es für das Gelingen der Reaktion von Bedeutung ist, daß das Reaktionsgemisch gut gerührt und gleichzeitig gut mit Luft durchperlt wird, wurde die in der Zeichnung angegebene Apparatur entwickelt.

Sie besteht aus einem walzenförmigen Gefäß mit einer Ausbuchtung in welche zwei Stutzen eingeführt sind. Der eine dient zum Einfüllen des Bleitetraacetates, während an dem anderen der Rückflußkühler angebracht ist. Durch den Hals des Gefäßes, welcher, wie die beiden Stutzen auch, mit Schliffverbindung versehen ist, führt ein Rührer, durch dessen hohle Achse vorgetrocknete Luft in das Reaktionsgemisch eingeleitet wird. Auf dem Kühler befindet sich ein Chlorcalciumrohr. Die ganze Apparatur befindet sich in einem Wasserbad, das auf 50 - 60° geheizt ist.

b) Ausführung der Spaltung.

In den trockenen Kolben werden pro 1 Mol. Oxysäure etwa das Molekulargewicht Benzin (Sp. 60 - 70°) gegeben, auf 50 - 60° erhitzt und je 1/8 Mol. der Oxysäure gemischt mit etwas mehr als 1/4 Mol. des Bleitetraacetates in Abständen von je einer Stunde eingetragen. Der nicht zu starke, vorgetrocknete Luftstrom wird von Anfang an in das Reaktionsgemisch eingeleitet. Geringe Mengen Benzin werden durch den Luftstrom fortgeführt, es ist daher nötig, dieselben von Zeit zu Zeit zu ergänzen.

Nach dem Eintragen des gesamten Ansatzes wird noch etwa vier Stunden unter Rühren weiter erwärmt und hierauf das überschüssige Bleitetraacetat durch Zugabe von Glycol zerstört. Das bei der Reaktion sich bildende Bleiacetat scheidet sich als eine viskose Schicht unter dem Benzin ab.

Die Benzinlösung wird von der Schicht abgehoben und die Schicht nach Verdünnen mit Wasser mehrmals mit Benzin ausgeschüttelt.

Die Benzinlösungen werden vereint. Sie enthalten die um ein C-Atom ärmere Fettsäure, resp. geringe Mengen ihres Bleisalzes, Bleiacetat, etwas nicht oxydierten Aldehyd und in Gegenwart von entsprechend verzweigter Säure im Ausgangsmaterial, auch Keton.

Zur Entfernung der wasserlöslichen Bleisalze (Bleiacetat) wird zunächst mehrmals mit Wasser gewaschen. Um die in Wasser unlöslichen Bleisalze der Fettsäure zu spalten, wird die Benzinlösung mit 600 ccm 70 %iger Essigsäure pro 1 Mol. Oxysäure versetzt und gut umgeschüttelt. Das Benzin wird vorsichtig abdestilliert und die zurück-

bleibende essigsäure Lösung, welche die Abbauprodukte enthält, noch eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Darauf wird mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen, getrocknet und der Äther abdestilliert.

Im Rückstand bleiben die um ein C-Atom kürzere Säure, etwas nicht oxydierter Aldehyd und im gegebenen Falle auch Keton.

Zur Abtrennung von Aldehyd und Keton wird mit Bariumhydroxydlösung in der Kälte unter kräftigem Schütteln bis zur Rotfärbung von Phenolphthalein (Tüpfelprobe) versetzt und hierauf in der Siedehitze noch so viel Bariumhydroxydlösung zugegeben, bis die Rotfärbung bestehen bleibt (Bariumsalze I). Mit einigen Tropfen Essigsäure wird dann eben saure Reaktion hergestellt und in einem entsprechenden Gefäß die Carbonylverbindungen mit Wasserdampf im Vacuum abgetrieben. Wegen der Flüchtigkeit derselben ist gute Kühlung und Vorlegen einer Kohlensäurefalle nötig.

Aus dem wäßrigen Destillat werden die Carbonylverbindungen mittels Äther herausgeholt, die Lösung getrocknet und der Äther vorsichtig abdestilliert.

Aldehyd und im gegebenen Falle Keton bleiben zurück. Um diese voneinander zu trennen, wird der Aldehyd durch achtstündiges Blasen mit Sauerstoff bei 70° in die entsprechende Fettsäure übergeführt und das Keton-Säuregemisch nach Neutralisation mit Bariumhydroxyd und Destillation mit Wasserdampf gemäß der bereits angegebenen Weise getrennt (Bariumsalze II).

Das so gewonnene Keton wird nach der Methode von Girard von geringen Mengen Nichtketonanteilen abgetrennt und in bekannter Weise identifiziert.

Zum Nachweise von α -Methylketonen, die auftreten, wenn eine Methylgruppe als Verzweigung vorliegt, wurde immer die Salicylaldehydprobe verwendet, da dieselbe nach früheren Befunden^{x)} zuverlässig ist.

x) Ber. 1666 Dr. Melan, Dr. Weiß.

Zur Gewinnung der durch den Abbau gewonnenen Säure werden die Lösungen der Bariumsalze I und II vereint, mit Phosphorsäure zerlegt und die Säure durch Ausschütteln mit Äther isoliert. Nach Trocknen und Abdestillieren des Äthers wird mit Methanol (5% Schwefelsäure als Katalysator) verestert und der Ester zwecks Reinigung fraktioniert. Mit den entsprechenden Fraktionen wird der Prozeß dann wiederholt.

Die Ausbeute an der um 1 C-Atom kürzeren Säure beträgt bei Säuren mit kürzeren Ketten (z.B. C₁₀, C₁₁) etwa 60 - 70 %^{der Theorie}, bei Säuren mit längeren Ketten ist die Ausbeute etwas besser.

Die Ausbeute an Keton bei einer α -verzweigten Säure, wie z.B. α -Methylaurinsäure, beträgt etwa 80 % der Theorie.

Diese Abbaumethode wurde nun durchgeführt an entsprechenden Säuregemischen aus Fischer-Gatsch-Seifenfettsäuren. Es wurde durch sorgfältige fraktionierte Destillation einerseits ein Gemisch der Säuren mit 11 und andererseits ein Gemisch der Säuren mit 10 Kohlenstoffatomen gewonnen und jedes dieser Gemische dem wiederholten Abbau unterworfen, um über die Konstitution der darin enthaltenen verzweigt-kettigen Säuren Aufschluß zu erhalten.

1. Abbau des Säuregemisches der Säuren mit 11 C-Atomen aus Fischer-Gatsch-Seifenfettsäuren.

Es wurden 2-mal je 52,3 g des Gemisches der Undecansäure mittels Brom und Phosphor und Eingießen des Reaktionsgemisches in Methanol der α -Brommethylester hergestellt. Die Ausbeute an Rohester betrug 148 g (97 % der Theorie). Durch Destillation im Vacuum wurden 120 g Reinester (80 % d. Th.) mit dem richtigen Bromgehalt (28,6 %, Th. 28,65 %) erhalten.

Aus diesem Ester wurde durch Behandlung mit 10 %iger Kalilauge 92 g α -Oxysäure hergestellt und im weiteren Verlaufe 84,5 g derselben mittels Bleitetraacetat oxydativ gespalten.

Die Gesamtausbeute an Rohoxydationsprodukt betrug 76 g.

Zwecks Abscheidung der Carbonylverbindungen wurden die gebildeten Säuren mit Bariumhydroxyd neutralisiert und mit Wasserdampf destilliert. Aus dem Destillat wurden 5,8 g Carbonylverbindungen abgetrennt.

Nach Blasen mit Sauerstoff und Abtrennen der aus dem Aldehyd gebildeten Säuren als Bariumsalze wurden 3,7 g Rohketon erhalten. Nach Reinigung mit Hilfe des Reagenses von Girard wurden verschiedene Ketonreaktionen durchgeführt. Sie sind alle positiv. Insbesondere ist auch die Salizylaldehydprobe, welche ein α -Methylketon anzeigt, stark positiv. Durch das Auftreten des α -Methylketons beim Abbau des Gemisches der Undecansäuren, ist das Vorhandensein der 2-Methyldecansäure in diesem Gemisch nachgewiesen.

Aus den vereinigten Bariumsätzen wurden die durch den Abbau entstandenen Decansäuren isoliert und über die Methylester durch Destillation von geringen Mengen niedriger siedenden Anteilen befreit. Die Ester zeigten die richtige Verseifungszahl (301,3), jedoch ist der Schmelzpunkt weit unter dem des normalen Decansäureesters.

Damit war ein Hinweis gegeben auf das Vorhandensein weiterer verzweigter Säuren in dem Gemisch.

Der Abbau wurde infolgedessen noch einmal durchgeführt.

40 g des Gemisches der Decansäuren wurden wie üblich in die α -Brommethylester übergeführt und durch Destillation gereinigt.

Die Ausbeute an Reinester betrug 56,4 g (d.i. 82 % d.Th.). Durch Behandlung mit Kalilauge wurden daraus 39,5 g der Oxyssäure gewonnen, welche nach Oxydation mit Bleitetraacetat 32,5 g Rohoxydationsprodukt ergab.

Aus diesem Oxydationsprodukt wurden 8 g Carbonylverbindungen abgeschieden, welche nach Blasen mit Sauerstoff und Abtrennen der durch Oxydation des Aldehydes gebildeten Säuren als Bariumsätze 5,4 g Rohketon ergaben.

Dieses Keton, welches nach der Methode von Girard noch gereinigt wurde, zeigt alle Ketonreaktionen, insbesondere auch die Salicylaldehydprobe sehr stark.

Durch das Auftreten des α -Methylketons beim Abbau des Gemisches der Decansäure ist das Vorhandensein der α -Methylnonansäure in diesem Gemisch nachgewiesen.

Da diese nur aus einer im Ausgangsgemisch der Undecansäuren vorhandenen 3-Methyldecansäure entstanden sein kann, ist damit auch das Vorhandensein der letzteren in dem ursprünglichen Gemisch bewiesen.

Aus den vereinten Bariumsalzen wurden die durch den Abbau entstandenen Nonansäuren isoliert und durch Destillation der Methylester gereinigt. Die Ester zeigten die richtige Verseifungszahl, doch ist der Schmelzpunkt auch hier weit unter dem des normalen Nonansäuremethylesters. Dadurch ist das Vorhandensein weiterer verzweigt-kettiger Säuren, resp. deren Ester angezeigt und es wurde daher der Abbau noch einmal durchgeführt.

16,6 g des Gemisches der Nonansäure wurden wie üblich in die Brommethylester übergeführt und durch Destillation im Vacuum gereinigt.

Die Ausbeute an Reinester mit dem richtigen Bromgehalt betrug 22 g (d.i. 83 % d.Th.).

Durch Behandlung mit Kalilauge wurden 16,6 g der α -Oxysäure gewonnen, welche nach Oxydation mit Bleitetraacetat 12,5 g Rohoxydationsprodukt ergab.

Aus diesem Oxydationsprodukt wurden 1,92 g Carbonylverbindungen abgeschieden, welche nach Blasen mit Sauerstoff 1,46 g Rohketon ergaben.

Die Ketonreaktionen sind positiv. Die Salicylaldehydprobe ist stark positiv.

Durch das Auftreten des α -Methylketons beim Abbau des Gemisches der Nonansäuren ist das Vorhandensein der 2-Methyloctansäure in diesem Gemisch nachgewiesen.

Diese kann nur aus einer im Ausgangsgemisch der Undecansäuren vorhandenen 4-Methyldecansäure entstanden sein. Der Beweis für das Vorhandensein der 4-Methyldecansäure in dem ursprünglichen Gemisch ist damit gegeben.

Aus den vereinten Bariumsalzen wurden die Octansäuren abgetrennt und durch Destillation der Methylester gereinigt. Die Ester zeigten die richtige Verseifungszahl, jedoch liegt der Schmelzpunkt noch immer weit unter dem des normalen Octansäureesters. Es liegen also noch weiterhin Ester verzweigter Säuren vor. Zu einem weiteren Abbau war die Substanz zu wenig.

In dem Gemisch der Undecansäuren konnten neben der normalen Undecansäure die 2-, 3-, u. 4-Methyldecansäure nachgewiesen werden.

2. Abbau des Säuregemisches der Säuren mit 10 C-Atomen aus
Fischer-Gatsoh-Seifenfettsäuren.

Es wurden 260 g des Gemisches der Decansäuren in mehreren Ansätzen bromiert und durch Eintragen des Bromierungsproduktes in Methanol in die α -Bromester übergeführt. Die Ausbeute an Rohester betrug 328 g. Durch Destillation im Vacuum wurden 258 g Reinester (80 % d.Th.) erhalten.

Durch Behandlung mit Kalilauge wurden aus 256 g des α -Brommethyl-esters 182 g Roh-Oxysäure erhalten, welche sogleich in 2 Portionen der oxydativen Spaltung mit Bleitetraacetat unterworfen wurde. Die Ausbeute an Rohoxydationsprodukt betrug 150 g.

Zur Abtrennung der Carbonylverbindungen wurden die durch die Oxydation gebildeten Säuren in die Bariumsalze übergeführt und mit Wasserdampf destilliert. Aus dem Destillat wurden 11 g Carbonylverbindungen abgetrennt.

Nach Blasen mit Sauerstoff wurden aus demselben 3 g Rohketon erhalten.

Dieses zeigte nach Reinigen mit Hilfe des Reagenses von Girard sehr stark die üblichen Reaktionen der Ketone. Salicylaldehydprobe ist stark positiv. Durch das Auftreten des α -Methylketons beim Abbau des Gemisches der Decansäuren ist das Vorhandensein der 2-Methylnonansäure in diesem Gemisch nachgewiesen.

Die aus den vereinten Bariumsalzen isolierten Nonansäuren wurden in die Methyl ester übergeführt und durch Destillation gereinigt.

Während die Verseifungszahl völlig mit der zu erwartenden übereinstimmt, beträgt der Schmelzpunkt -44° , gegenüber dem Schmelzpunkt von -36° des normalen Nonansäuremethylesters. Damit ist der Hinweis gegeben, daß noch weitere verzweigte Säuren vorliegen.

Der Abbau wurde daher noch einmal durchgeführt.

In zwei Ansätzen wurden 75 g des Gemisches der Nonansäuren in üblicher Weise in die α -Bromester übergeführt. Die Ausbeute an Rohester betrug 118 g (d.i. 97 % d.Th.).

Durch Destillation im Vacuum wurden 91 g Reinester erhalten. Dieser wurde wie üblich in die Oxysäure übergeführt und von der letzteren 60 g mit Bleitetraacetat der oxydativen Spaltung unterworfen.

An Rohoxydationsprodukt wurden 59 g erhalten.

In bekannter Weise wurden aus demselben 6,5 g Carbonylverbindungen abgeschieden.

Das nach dem Blasen erhaltene Rohketon wurde durch Destillation gereinigt und verbrannt. C gefunden: 74,5 %, H gefunden: 12,32 %. Theorie für $C_8H_{16}O$: C = 74,9 %, H = 12,5 %. Die Salicylaldehydprobe ist stark positiv. Durch das Auftreten des α -Methylketons in der Folge des Abbaues der Nonansäure ist die 2-Methyloctansäure nachgewiesen. Diese kann aber nur aus einer im Ausgangsgemisch der Decansäuren enthaltenen 2-Methylnonansäure entstanden sein. Es ist daher somit die 2-Methylnonansäure in dem Ausgangsgemisch der Decansäuren nachgewiesen.

Aus den vereinten Bariumsalzen wurden die durch die Oxydation entstandenen Octansäuren isoliert und über die Methylester durch Destillation gereinigt. Nach einem geringen Vorlauf niedrig siedender Anteile geht die Hauptfraktion konstant bei $92^{\circ}/19$ mm über. Sie hat die Konstanten:

V.Z. 354. F.P. -42 bis -41° , C = 67,84%, H = 11,61 %.

Vergleicht man diese Werte mit denen des normalen Octansäuremethylester: V.Z. 354. F.P. -40° , -41° . C = 68,0 %, H = 11,4 %, so stimmen sie gut überein.

Es liegt also der normale Octansäuremethylester vor.

Somit ergab die Untersuchung:

Das Gemisch der Decansäuren, gewonnen aus den Seifenfettsäuren des Fischer-Gatsch-Oxydationsproduktes enthält, neben der normalen geradkettigen Decansäure nur noch geringe Mengen der 2-Methylnonansäure und der 3-Methylnonansäure als Beimengung.

Z u s a m m e n f a s s u n g .

In der vorliegenden Arbeit wird eine Methode angegeben, welche geeignet ist zur Ermittlung der Konstitution von Paraffinkarbonsäuren, insbesondere solcher mit verzweigter Kette.

Man führt die Säure in den α -Brommethylester über, stellt daraus die α -Oxysäure her und spaltet dieselbe oxydativ mit Bleitetraacetat unter Durchblasen von Luft.

Aus geradkettigen Säuren wird auf diesem Wege die Säure, welche 1 C-Atom weniger enthält, wie die Ausgangssäure erhalten.

Behandelt man eine α -verzweigte Fettsäure auf diese Weise, so wird als Abbauprodukt ein Keton erhalten.

Wird der Abbau wiederholt nacheinander durchgeführt und es tritt ein Keton als Endprodukt desselben auf, so ist damit die Stellung einer Verzweigung der Kette festgelegt. Diese Abbaumethode wurde angewandt auf Fraktionen aus Fischer-Gatsch-Seifenfettsäuren mit 10, resp. 11 C-Atomen, in welchen die verzweigten Säuren angesichert waren.

Dabei wurde gefunden:

En der Fraktion der Säuren mit 10 C-Atomen liegen neben der normalen Decansäure nur noch geringe Mengen der 2-Methyl- und der 3-Methyl-nonansäure vor.

In der Fraktion der Säuren mit 11 C-Atomen konnten neben der normalen Undecansäure noch nachgewiesen werden:

2-Methyl-, 3-Methyl-, 4-Methyldecansäure. Neben diesen Säuren liegen in dem Gemisch noch weitere verzweigte Säuren vor, deren Konstitution aber aus Mangel an Substanz nicht mehr aufgeklärt werden konnte.

Die Arbeiten wurden in der Zeit von Mitte Februar bis Mitte August neben anderen Arbeiten im Ammoniaklaboratorium in der Gruppe Dr. Jahnsdorfer ausgeführt.

la

Melan
Weiß

AMMONTLABORATORIUM OPPAU

7174
Laborbericht Nr. 1682

25.3.1942

Wasser in Wasser 10.3.42

Dr. Stad

Über

von

ten

Anlagerung

Doppelbindungen.

Zurück an
Ammoniaklaboratorium

540
IA-738

1840/71/338

7174

AMMONIACKLABORATORIUM OPPAU

7174
1682
Laborbericht Nr.
25.3.1942.

Wiss. Anst. 1234-92

Dr. Stade

Über die Darstellung von Carbonsäuren durch Anlagerung
von Ameisensäurederivaten an olefinische Doppelbindungen.

540
1540/II 7/1338
IIA-7338

Zurück an
Ammoniaklaboratorium Op

7175

7175

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

25.3.1942
Dr. Sta/Gg.

Über die Darstellung von Carbonsäuren durch
Anlagerung von Ameisensäurederivaten an ole-
finische Doppelbindungen.

Übersicht

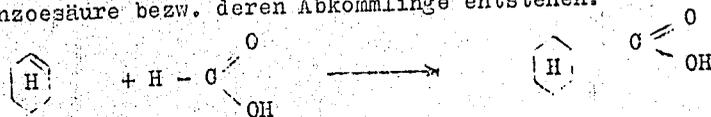
Es wird über Versuche berichtet, Ameisensäure und deren Derivate an olefinische Doppelbindungen in flüssiger Phase derart anzulagern, daß die Olefinbindung einerseits das in der Ameisensäure enthaltene, direkt an C gebundene, leicht bewegliche H-Atom, andererseits die Carboxylgruppe addiert unter Entstehung einer Carbonsäure. Die Anlagerung von Formanilid an Cyclohexen zu Hexahydrobenzanilid gelingt bei Druckerhitzung in Gegenwart von Katalysatoren bis zu 50 % Ausbeute. Es werden Versuche mit verschiedenen Olefinkörpern, Ameisensäurederivaten und Katalysatoren unter Varrierung der Reaktionsbedingungen (Zeit, Temperatur, Mengenverhältnisse) beschrieben.

gez. G. Wiszka

7176

(metallisches Nickel, Salze des Ni, Co, Cu usw.) gearbeitet. Die Versuche wurden im Druckgefäß bei Temperaturen zwischen 180° und 225° ausgeführt.

Wenn die Umsetzung zwischen Cyclohexen und Ameisensäure bzw. deren Derivaten eintrat und den erwarteten Verlauf nahm, so mußten Hexahydrobenzoesäure bzw. deren Abkömmlinge entstehen:



Beim Einwirkenlassen von Äthylformiat auf Cyclohexen unter den obigen Reaktionsbedingungen wurden esterartige und hydroxyhaltige Reaktionsprodukte gefunden, deren Menge so gering war, daß eine Identifizierung nicht gelang. Vielleicht handelte es sich um Hexahydrobenzoesäureäthylester, der durch die reduzierende Wirkung des Ameisensäurederivates unter dem Einfluß des Hydrierungskontaktes teilweise zu Hexahydrobenzylalkohol hydriert worden war.

Bei Anwendung von freier Ameisensäure ließ sich aus dem Reaktionsprodukt Hexahydrobenzoesäure isolieren, wenn auch nur in einer Ausbeute von 1%. Im übrigen bestand das Reaktionsprodukt aus Cyclohexylformiat. Die Anlagerungsreaktion des in der Ameisensäure enthaltenen H-Ions, d.h. der Veresterungsvorgang war also als Konkurrenzreaktion gegenüber der Anlagerung des an C direkt gebundenen H-Atoms sehr stark in den Vordergrund getreten.

Um den letztgenannten, zu Carbonsäurederivaten führenden Anlagerungsvorgang zu begünstigen, wurden Ameisensäureabkömmlinge mit solchen Substituenten gewählt, von denen eine Erhöhung der Beweglichkeit des an C gebundenen H-Atoms zu erwarten war. Es wurde mit phenylhaltigen Ameisensäurederivaten gearbeitet, vornehmlich mit dem leicht zugänglichen Formanilid. Die angewandten Reaktionsbedingungen waren im wesentlichen die gleichen wie bei den Versuchen mit Äthylformiat und mit freier Ameisensäure. An Stelle der Hydrierungskatalysatoren wurden oft mit gutem Erfolg Kontakte verwendet, die aus Metallhalogeniden, besonders Alkali- und Erdalkalijodiden auf Kohle als Träger-substanz bestanden.

Die Anwendung der phenylsubstituierten Ameisensäurederivate bewirkte eine beträchtliche Erhöhung der Ausbeuten an den gewünschten Carbon-

7178

- 4 -

säurederivaten. Bei Anlagerungsversuchen mit Formanilid an Cyclohexen unter Verwendung eines CaJ_2 -Kohle-Kontaktes wurden bis gegen 50 % Hexahydrobenzanilid erhalten. Eine weitere Steigerung der Ausbeuten gelang nicht, auch ließen sich die unter bestimmten Reaktionsbedingungen erzielten Ausbeuten nicht immer reproduzieren. Dies hat seinen Grund hauptsächlich in einer Nebenreaktion, nämlich in einer teilweisen Spaltung des Formanilids in Anilin und CO, welche sich bei den zur Anlagerung erforderlichen, über 180° liegenden Temperaturen nicht vermeiden ließ.

Im folgenden werden die bei der Anlagerung von Formanilid an Cyclohexen unter Abwandlung der Versuchsbedingungen in verschiedenen Richtungen erzielten Ergebnisse kurz beschrieben.

Beschaffenheit und Mengenverhältnis der Ausgangsstoffe.

Für das Gelingen der Anlagerungsreaktion erwies sich die Verwendung von reinem, rektifiziertem Cyclohexen als notwendig. Die störende Verunreinigung des nicht rektifizierten Cyclohexens ist wahrscheinlich Cyclohexanol. Dagegen konnte das Formanilid unbeschadet der Ausbeuten in Form des Rohproduktes, wie es durch einfaches Mischen von molekularen Mengen Anilin und Ameisensäure und Abdestillieren des Reaktionswassers erhalten wird, verwendet werden.

Es ist vorteilhaft, Cyclohexen im Überschuß über das Formanilid anzuwenden, da durch die Verdünnung des im Cyclohexen gelösten Formanilids dessen Zersetzung offenbar verzögert wird. Anwendung von Formanilid im Überschuß über das Cyclohexen führte zu sehr schlechten Ausbeuten. Versuche, durch Verwendung von Anilin als Lösungsmittel sowie durch Aufpressen von CO das Spaltungsgleichgewicht in rückläufigem Sinne zugunsten der Bildung von Formanilid zu verschieben, blieben ohne Erfolg.

Katalysatoren.

Die besten Ergebnisse wurden mit CaJ_2 auf Aktivkohle erzielt. Auch NaJ erwies sich als brauchbar. Versuche mit ZnJ_2 und ZnCl_2 verliefen negativ. Mit Aktivkohle allein wurde die Anlagerung nur in geringem Umfange beobachtet, in Abwesenheit von Kontaktsubstanzen blieb sie ganz aus. Ferner wurde die katalytische Wirksamkeit

von Phosphorsäure, KCN und Dimethylanilin mit Aktivkohle geprüft und negativ befunden. Meist bestanden die Kontakte aus 2 Teilen Katalysator auf 10 Teile Träger (Aktivkohle) und gelangten in dem Mengenverhältnis von 0,5 - 2,5 Gewichtsteilen Kontakt auf 10 Gewichtsteile Formanilid zur Anwendung.

Ein spezifischer Hydrierungskatalysator, nämlich durch Zersetzung von Nickelformiat erhaltenes metallisches Nickel, beschleunigte die Anlagerungsreaktion ähnlich wie CaJ_2 auf Kohle. Es wurden 0,6 Gew.Tl. Ni auf 10 Gew.Tl. Formanilid angewandt. Dagegen wurde mit einem Kupfer-Chromoxydkontakt nur eine geringe Ausbeute erhalten.

Reaktionstemperatur und -dauer.

Die Spaltung des Formanilids in CO und Anilin beginnt unter den hier vorliegenden Reaktionsbedingungen oberhalb von 180° . Andererseits könnte unterhalb dieser Temperatur die Anlagerungsreaktion nicht in nennenswertem Umfang durchgeführt werden. Die Höchstausbauten an Hexahydrobenzanilid wurden bei 225° erzielt. Einwirkungsauern von 8 - 12 Stunden erwiesen sich als notwendig.

Andere Ameisensäurederivate.

Phenylformiat ist wegen seiner im Vergleich zum Formanilid größeren Zersetzlichkeit zur Anlagerungsreaktion ungeeignet.

Es wurde versucht, durch Anwendung von Ameisensäureabkömmlingen, die mehrere aktivierende Gruppen enthalten und dadurch eine noch größere Beweglichkeit des an O gebundenen H-Atoms erwarten ließen, die Anlagerung bei tieferen Temperaturen und mit lohnenderen Ausbeuten durchzuführen. Es wurden Versuche gemacht mit Diphenylformamidin: $\text{H}\cdot\text{O}(\text{:N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)(\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)$; Formyldiphenylamin: $\text{H}\cdot\text{CO}\cdot\text{N}(\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$; Triphenylorthoformiat: $\text{H}\cdot\text{O}(\cdot\text{OC}_6\text{H}_5)_3$. Die Ergebnisse erfüllten jedoch die Erwartungen nicht. Die Anlagerung fand bei tieferen Temperaturen (bis 200°) nur in geringem Umfang statt, und bei höheren Temperaturen (225°) wurden keine besseren Ausbeuten als mit Formanilid erhalten.

Im Zusammenhang mit den durch Phenylgruppen substituierten Ameisensäurederivaten wurde auch Benzaldehyd in die Untersuchungen einbezogen. Denn hier ist, in gleicher Weise wie bei den Ameisensäure-

abkömmlinger, das an C gebundene H-Atom durch den Phenylrest aktiviert und läßt daher eine analoge Anlagerungsfähigkeit erwarten. Anlagerungsversuche mit Cyclohexen ergaben jedoch nicht das erwartete Cyclohexyl-phenyl-keton, sondern neben unverändertem Ausgangsmaterial nur etwas Benzoesäure.

Andere Olefinkörper.

Nicht alle Verbindungen mit olefinischen Doppelbindungen erscheinen für die Anlagerungsreaktion in gleicher Weise als geeignet. Bei Versuchen mit Crackbenzin, Diallylather und Allylalkohol wurde die Reaktion durch Polymerisationen gestört. Versuche, mit dem bei 275° siedenden Ceten die Anlagerung drucklos zu bewerkstelligen, führten nicht zu dem gewünschten Produkt.

Aufarbeitung des Reaktionsproduktes. Verhalten des Hexahydrobenzanilids.

Das Hexahydrobenzanilid wird nach dem beschriebenen Verfahren in Form eines mit Anilin verunreinigten Kristallbreies erhalten. Obwohl sich das Hexahydrobenzanilid aus 85 %-igem Alkohol gut umkristallisieren läßt, ist eine Aufarbeitung des Rohproduktes durch Absaugen des Anilins und Umkristallisieren des Filterrückstandes mit Verlusten verbunden. Deshalb wurde das Rohprodukt verseift und die Ausbeute in Form von Hexahydrobenzoesäure bestimmt.

Hierbei zeigte sich, daß Hexahydrobenzanilid ziemlich schwer verseifbar ist. Wässrige Alkalilauge und Mineralsäuren verseifen beim Kochen unter gewöhnlichem Druck sehr langsam und unvollständig. Beim Kochen des Anlagerungsproduktes mit Alkohol unter Zusatz von Mineralsäuren wurde der Ester der Hexahydrobenzoesäure, daneben aber auch Produkte mit niedrigerer Verseifungszahl erhalten. Eine vollständige Verseifung gelang bei mehrstündigem Kochen mit 20 %-iger alkoholischer Natronlauge. Bei 12-stündiger Druckverseifung von reinem Hexahydrobenzanilid mit 10 %iger wässriger Natronlauge bei 150° blieben noch 15 % des Anilids unverändert.

7181

- 7 -

Ausführungsbeispiel.

320 g (4 Mol) Cyclohexen wurden zusammen mit 80 g (0,66 Mol) Formanilid und 20 g eines aus 2 Gewichtsteilen Calciumjodid und 10 Gewichtsteilen Aktivkohle bestehenden Kontaktes in einem aus V2A-Stahl bestehenden Rührautoklaven 12 Stunden lang auf 225°C erhitzt. Nach dem Abkühlen und Abfiltrieren des Reaktionsproduktes wurde das überschüssige Cyclohexen abdestilliert, wobei ein dickflüssiger, dunkelbrauner Rückstand hinterblieb, der allmählich in einen Kristallbrei überging. Durch Absaugen des Kristallbrotes und mehrmaliges Umkristallisieren des Filtrerrückstandes aus 85 %igem Alkohol unter Zusatz von etwas Carboraffin erhält man reines, in Nadeln kristallisierendes Hexahydrobenzanilid vom Schmelzpunkt 146 - 147°.

Um jedoch eine möglichst hohe Ausbeute an Hexahydrobenzoesäure zu erhalten, wurde der nicht abgesaugte Kristallbrei mit 300 ccm 20 %iger methanol. Natronlauge 16 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. (Eine kürzere Kochdauer wird vermutlich genügen, doch liegen hierüber noch keine Versuche vor). Hiernach wurde zur Trockne eingedampft, der Rückstand in heißem Wasser aufgenommen, die wässrige Lösung von dem vorwiegend aus Anilin bestehenden schwer löslichen Rückstand abgossen und dieser noch dreimal mit Wasser nachgewaschen. Die vereinigten wässrigen Lösungen wurden eingeeengt und mit Schwefelsäure angesäuert. Die hierbei ausgeschiedene Hexahydrobenzoesäure wurde mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit kochsalzhaltigen Wasser gewaschen, über NaCl getrocknet und eingedampft. Der Rückstand betrug 42,15 g = 49,8 g d.Th. an roher Hexahydrobenzoesäure. Beim Destillieren derselben gingen bei einem Vacuum von 0,2 mm Hg und einer Temperatur von ca. 110°C 39,85 g = 47,1 % d.Th. an reiner Hexahydrobenzoesäure vom Schmelzpunkt 30-32° über.

Charakterisierung und Identifizierung der Hexahydrobenzoesäure und ihrer Abkömmlinge.

Hexahydrobenzoesäure.

Kp_{0,2} : 110°
Kp₇₆₀ : 230°
F.-P. : 30 - 32°

Säurezahl ber.: 438,0.
gef.: 433,1. 443,0. 439,5.

Hexahydrobenzoesäureäthylester.

(Aschan, A. 271, 261)

20 g Hexahydrobenzoesäure wurden in 64 ccm Äthanol gelöst, die Lösung allmählich ohne Abkühlung mit 27 ccm konz. Schwefelsäure versetzt und über Nacht stehen gelassen. Hierauf wurde mit Wasser verdünnt, ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen, getrocknet, eingedampft und der Rückstand destilliert. Ausbeute an Ester: 21,85 g = 89,9 % d.Th.

Kp ₇₆₀ : 195°	% C	% H	% O C ₂ H ₅
ber.	69,3	10,26	28,82
gef.	69,62. 69,92.	10,27. 10,40.	28,15. 27,81.

Hexahydrobenzamid.

(Aschan, A. 271, 264)

6,6 g Hexahydrobenzoesäure wurden mit 10 g Phosphorpentachlorid unter Eiskühlung gemischt. Die entstandene dunkelbraune Flüssigkeit wurde unter Kühlung mit Kältemischung in 25 ccm 30 %iges wässriges Ammoniak langsam eingegossen. Der unter heftiger Reaktion entstandene Kristallbrei wurde abgesaugt und aus Wasser unter Zusatz von etwas Carberaffin umkristallisiert. Zur weiteren Reinigung wurde das Produkt in Äther gelöst, die Lösung filtriert und eingedampft.

7183

F.-P. : 185 - 186°

	% C	% H	% N
ber.	66,15	10,24	11,01
gef.	66,00. 66,15.	10,05. 10,24.	11,16. 10,67

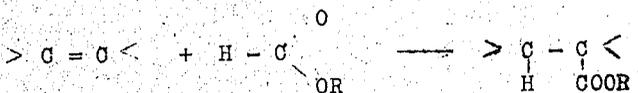
Hexahydrobenzanilid.
(s. Ausführungsbeispiel).

F.-P. : 146 - 147°

	% C	% H	% N
ber.	76,9	8,39	6,90
gef.	76,77. 76,27	8,47. 8,25	6,94. 7,07

Zusammenfassung

Es wurde versucht, Ameisensäure und deren Derivate an olefinische Doppelbindungen nach folgendem Schema unter Bildung von Carbonsäuren in flüssiger Phase anzulagern:



Aus Cyclohexen und freier Ameisensäure entstand als Hauptprodukt Cyclohexylformiat, die gewünschte Hexahydrobenzoesäure nur in einer Ausbeute von 1 %.

Aus Cyclohexen und solchen Ameisensäurederivaten, deren an C gebundenes H-Atom durch geeignete Substituenten besonders aktiviert ist, wie z.B. Formanilid, wurden unter Zusatz von Metallhalogeniden auf Trägerstoffen oder von Hydrierungskatalysatoren bei Temperaturen zwischen 180 und 225° Derivate der Hexahydrobenzoesäure in Ausbeuten bis etwa 50 % erhalten. Die Ausbeuten werden begrenzt durch die unter den angewandten Versuchsbedingungen stattfindende teilweise Spaltung der Ameisensäurederivate.

Die Arbeit wurde mit einigen Unterbrechungen in der Zeit vom August 1940 bis Januar 1942 in der Gruppe Dr. Fleming ausgeführt.

Grade
Fe

AMMONIAKLABORATORIUM OPFAU

Labor-Bericht Nr. *1684*
4.5.1942

7185

Dr. E. Finck.

Über die Nitrierung von Propan und über einige Umwand-
lungsprodukte der Nitroalkane.

Zurück an
Herrn Dr. E. Finck



840/2/1340

7186

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

4.5.1942
Dr. H. F. / Br.

Dr. C. Wexel

Über die Nitrierung von Propan und über einige Umwandlungsprodukte der Nitroalkane.

Übersicht

Die Nitrierung von niederen Paraffinen mit Salpetersäure in der Gasphase hat in U.S.A. seit einigen Jahren eine intensive Bearbeitung erfahren und zur Erteilung zahlreicher Patente geführt. In Verfolg dieser Arbeiten wird bereits die Nitrierung von Propan in großen durchgeführt, so daß einige niedere Nitroparaffine sowie Umwandlungsprodukte derselben in U.S.A. auf dem Markte sind.

Da in der Literatur sowie in den Patentschriften genaue Angaben über Umsätze, Ausbeuten, Art und Menge der entstehenden Nebenprodukte u.a.m. kaum vorliegen, sollten einige dieser Verfahren nachgeprüft und dabei die fehlenden Einzelheiten ermittelt werden.

Als erste Umsetzung wurde die Nitrierung von Propan mit Salpetersäure in einer Laborapparatur durchgeführt und dabei durch Abänderung von Reaktions-temperatur, Molverhältnis und Verweilzeit unter gleichzeitiger quantitativer Bestimmung der Reaktionsprodukte die günstigsten Umsetzungsbedingungen ermittelt.

Von den anfallenden Nitroalkanen wurden eine größere Anzahl Umwandlungsprodukte, wie Nitroketone, Nitroalkohole und Nitroglykole sowie einige Ester derselben dargestellt.

Über die Nitrierung von Propan und einigen Umwandlungsprodukten der Nitroalkane.

Über die Nitrierung von niederen Paraffinen in der Gasphase ist in den Vereinigten Staaten von Amerika von Hess und Mitarbeitern u.a.m.¹⁾ seit einer Reihe von Jahren intensiv gearbeitet worden. Diese Arbeiten haben zu zahlreichen Patenten sowohl für die Nitrierung selbst wie für die Darstellung von Umwandlungsprodukten geführt. So waren bis März 1942 15 amerikanische Patente, 2 französische und 4 englische Patente erteilt, welche die Nitrierung von Paraffinen in der Gasphase unter Schutz stellen. 11 weitere amerikanische Patente betreffen die Darstellung von Umwandlungsprodukten der Nitroalkane, 7 amerikanische Patente sind als Verwendungspatente erteilt.

In Verfolg dieser Untersuchungen wird die Nitrierung von Propan von der Commercial Solvents Co in Terre Haute (Fractoria)²⁾ in großen durchgeföhrt, sodaß die dabei anfallenden niederen Nitroparaffine sowie eine Anzahl Umwandlungsprodukte derselben seit kurzer Zeit in U.S.A. in technischen Mengen auf dem Markte sind.

Der Grund für das Interesse an der Nitrierung niedriger Paraffine liegt darin, daß für die in Amerika vorkommenden Erdgase und für die bei der Erdölverarbeitung anfallenden niedrigen Paraffine Verwertungsmöglichkeiten gesucht werden, schließlich bewegen sich diese Arbeiten wohl auch im Rahmen des allgemeinen U.S.A.-Forschungsprogrammes auf dem Gebiete der aliphatischen Kohlenwasserstoffe.

Bei Durchsicht des hauptsächlich amerikanischen Schrifttums fällt es auf, daß bei der Beschreibung der Nitrierung die Umsätze an Kohlenwasserstoffen fast nie angegeben und die Ausbeuten ausschließlich auf die eingesetzte Salpetersäure berechnet werden. Das hat seine Ursache anscheinend darin, daß die verwendeten niederen Paraffinkohlenwasserstoffe so wohlfeil anfallen, daß ihre Kosten gegenüber denen der Salpetersäure nicht ins Gewicht fallen.

1) Hess, Vanderbilt	Ind. Eng. Chem.	23, 350-43	(1931)
Hess, Patterson	" "	30, 67-69	(1938)
Hess, Seale	" "	31, 640-51	(1939)
Hess, Hilbmann, Pierson	" "	32, 427-29	(1940)
C. L. Gabriel	" "	32, 87-88	(1940)
Hess, Garsky, Hodge Ind.	" "	33, 1133-43	(1941)
C. L. Gabriel	Chim. Trade Z.	100, 3	(1940)

2) Chem. Trade Z. 109 13 (1941)

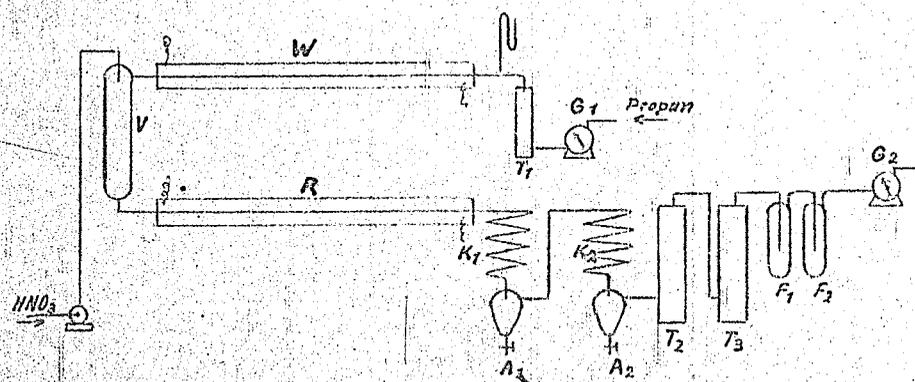
Es war daher Aufgabe dieser Arbeit, die Nitrierung von niederen Paraffinen in der Gasphase nachzuprüfen und insbesondere Umsatz, Ausbeute sowie Art und Menge der entstehenden Nebenprodukte festzustellen, da auch über diese im Schrifttum keine näheren Angaben gemacht worden.

Als erster Versuch wurde die in der vorliegenden Arbeit beschriebene Nitrierung von Propan durchgeführt.

Apparatur:

Nach anfänglichen Schwierigkeiten, die sich aus der Verwendung von konz. Salpetersäure bei höherer Temperatur, sowie aus der Einhaltung eines konstanten Molverhältnisses von Propan : HNO_3 in den kleinen Verhältnissen eines kontinuierlich betriebenen Laborapparates ergaben, hat sich folgende Anordnung bewährt. Die Apparatur besteht überwiegend aus Glas, nur die thermisch höher beanspruchten Teile wurden aus Quarz hergestellt.

Apparatur zur Nitrierung von Propan in der Gasphase.



1. MAMTSAE
 2. MAMTSAE
 3. MAMTSAE
 4. MAMTSAE
 5. MAMTSAE
 6. MAMTSAE
 7. MAMTSAE
 8. MAMTSAE
 9. MAMTSAE
 10. MAMTSAE
 11. MAMTSAE
 12. MAMTSAE
 13. MAMTSAE
 14. MAMTSAE
 15. MAMTSAE
 16. MAMTSAE
 17. MAMTSAE
 18. MAMTSAE
 19. MAMTSAE
 20. MAMTSAE
 21. MAMTSAE
 22. MAMTSAE
 23. MAMTSAE
 24. MAMTSAE
 25. MAMTSAE
 26. MAMTSAE
 27. MAMTSAE
 28. MAMTSAE
 29. MAMTSAE
 30. MAMTSAE
 31. MAMTSAE
 32. MAMTSAE
 33. MAMTSAE
 34. MAMTSAE
 35. MAMTSAE
 36. MAMTSAE
 37. MAMTSAE
 38. MAMTSAE
 39. MAMTSAE
 40. MAMTSAE
 41. MAMTSAE
 42. MAMTSAE
 43. MAMTSAE
 44. MAMTSAE
 45. MAMTSAE
 46. MAMTSAE
 47. MAMTSAE
 48. MAMTSAE
 49. MAMTSAE
 50. MAMTSAE
 51. MAMTSAE
 52. MAMTSAE
 53. MAMTSAE
 54. MAMTSAE
 55. MAMTSAE
 56. MAMTSAE
 57. MAMTSAE
 58. MAMTSAE
 59. MAMTSAE
 60. MAMTSAE
 61. MAMTSAE
 62. MAMTSAE
 63. MAMTSAE
 64. MAMTSAE
 65. MAMTSAE
 66. MAMTSAE
 67. MAMTSAE
 68. MAMTSAE
 69. MAMTSAE
 70. MAMTSAE
 71. MAMTSAE
 72. MAMTSAE
 73. MAMTSAE
 74. MAMTSAE
 75. MAMTSAE
 76. MAMTSAE
 77. MAMTSAE
 78. MAMTSAE
 79. MAMTSAE
 80. MAMTSAE
 81. MAMTSAE
 82. MAMTSAE
 83. MAMTSAE
 84. MAMTSAE
 85. MAMTSAE
 86. MAMTSAE
 87. MAMTSAE
 88. MAMTSAE
 89. MAMTSAE
 90. MAMTSAE
 91. MAMTSAE
 92. MAMTSAE
 93. MAMTSAE
 94. MAMTSAE
 95. MAMTSAE
 96. MAMTSAE
 97. MAMTSAE
 98. MAMTSAE
 99. MAMTSAE
 100. MAMTSAE

Über eine Gasuhr G_1 strömt Propan aus einer Bombe durch den Trockenturm T_1 und einen Vorwärmer W , in welchem das Propan auf 200° aufgeheizt wird, in den Verdampfer V , ein mit Quarzscherven gefülltes, auf $130 - 150^\circ$ beheiztes Rohr. In diesen Verdampfer wird 63%ige Salpetersäure gepumpt, wo sie verdampft und sich mit dem Propan mischt. Die Dämpfe gelangen von hier aus in das leere auf $350-450^\circ$ beheizte Reaktionsrohr und nach einer Verweilzeit von wenigen Sekunden über die Kühler K_1 und K_2 mit den Abscheidern A_1 und A_2 durch die Trockentürme T_2 und T_3 in die Kühlfallen F_1 und F_2 , die sich in einem Kühlbad von -80° befinden. Hier kondensieren sich das nicht umgesetzte Propan sowie leichtflüchtige Umsetzungsprodukte. Die nicht kondensierbaren Gase werden in der Gasuhr G_2 gemessen. Der im System herrschende Druck wird durch ein Quecksilbermanometer angezeigt. Die Temperaturen in Vorwärmer, Verdampfer und Reaktionsrohr werden mit Thermoelementen gemessen und durch Regler konstant gehalten.

Die Umsetzungen wurden mit 63%iger reiner Salpetersäure und reinem Propan durchgeführt, das nur etwa 0,2 - 0,5 % Fremdgase enthielt. Wenn Reipropan nicht zu beschaffen war, wurde technisches Propan mit einem Gehalt an Fremdgasen bis zu 20% benutzt.

Untersuchung und Aufarbeitung der Reaktionsprodukte.

Die Reaktionsprodukte wurden an folgenden Stellen der Apparatur erhalten:

1. In Abscheider A_1 : eine gelb, gefärbte, nach Aldehyd riechende Flüssigkeit.
(Wässrige Lösung von Formaldehyd, Acetaldehyd, kleine Mengen HNO_3 , HNO_2 , Nitromethan und Nitroethan)
2. In Abscheider A_2 : eine aus 2 Schichten bestehende Flüssigkeit.
Schicht a: nach Aldehyd riechendes Öl.
(Nitromethan, Nitroethan, Nitropropan-1, Nitropropan-2, Acetaldehyd, Ameisensäure).
Schicht b: wässrige, nach Aldehyden riechende Flüssigkeit.
(Zusammensetzung u.ä.).
3. Kühlfallen K_1 u. K_2 : eine aus 2 Schichten bestehende Flüssigkeit.
Schicht a: Propan, Propylen, geringe Mengen Acetaldehyd und Nitroparaffine.
Schicht b: Acetaldehyd, Nitroparaffine, geringe Mengen Propan und Propylen.
4. Abgas: Bei -80° nicht kondensierbare Gase sowie geringe Mengen Propan und Propylen.

Die Aufarbeitung und quantitative Bestimmung der Bestandteile geschah wie folgt:

./.

Der Inhalt der Abscheider A₁ und A₂ wurde vereinigt, gut durchgeschüttelt und in die obere Schicht S₁ und untere Schicht S₂ getrennt.

In S₂ wurden quantitativ bestimmt: Acetaldehyd, Formaldehyd, Methanol, Ameisensäure, HNO₃ und HNO₂. Die gelösten Nitroparaffine wurden nach Neutralisation der Lösung und Bindung der Aldehyde mit Bisulfit mit Wasserdampf abgetrieben, gemessen und mit S₁ vereinigt.

Der Inhalt der Kühlfallen K₁ und K₂ wurde gezogen, in Schicht a Propan und Propylen bestimmt, nach Verdampfen dieser beiden Kohlenwasserstoffe der Rückstand zurückgezogen und mit S₁ vereinigt.

S₁ enthält dann die gesamten Nitroparaffine sowie Acetaldehyd, welcher mit Bisulfitlösung ausgeschüttelt wurde. Durch Wasserdampfdestillation reinigt man das Nitroparaffingemisch von Harz und färbenden Verunreinigungen und unterwirft es einer Feindestillation. Aus dem Verlauf der Siedekurve läßt sich die quantitative Zusammensetzung errechnen.

Die Feindestillation erfolgte in einer 2,50 m hohen, mit Wilsonringen gefüllten Destillationskolonne, doch zeigte sich hierbei, daß sich Nitroäthan (Kp. 114°) und Nitropropan-2 (Kp. 120°) bei einzelliger Destillation nicht quantitativ trennen lassen. Die für diese beiden Nitroparaffine angegebenen Zahlen schwanken, wie weitere Versuche zeigten, um 5 - 10 % ihres Wertes.

Die Zusammensetzung des Abgases wurde durch Stochanalysen ermittelt.

Im allgemeinen war bei der Berechnung und Beurteilung der Versuchsergebnisse folgendes zu berücksichtigen:

Während des siebenstündigen Tagesbetriebes wurden Propan- und Salpetersäureverbrauch, Abgasmenge, der Inhalt der Abscheider und der Kühlfallen stündlich abgelesen und gemessen, daneben mehrmals am Tage Abgasproben entnommen und zu einer Durchschnittsprobe vereinigt. Infolge des schnellen Propandurchganges (meist um 100 Ltr./h) erwies es sich als notwendig, die Stundenzahl mit der Stoppuhr zu messen. Es ergab sich dabei naturgemäß, daß sich die einzelnen Ablesungen auf einen kurzen Zeitraum zusammendrängten. Die erhaltenen Daten hängen damit von der Schnelligkeit und Gewissenhaftigkeit des die Apparatur Bedienenden ab. Da beides nicht immer verbürgt war, konnte mit einer absoluten Genauigkeit nicht gerechnet werden. So ruft z.B. eine Verzögerung bei der Ablesung der Propan-Gasuhr um nur 1 Minute schon Differenzen von 1,5 Ltr. = rd 3,0 g hervor, was bei dem geringen Umsatz bei der Berechnung der Ausbeute merkbarer Fehler gibt. Es wurden daher bei der Ermittlung der Versuchsergebnisse aus einer ansehnlicher Anzahl Tagesversuche die Mittelwerte in Ansatz gebracht.

./.

Da auch bei der analytischen Bestimmung der Nebenprodukte kleine Fehler nicht ausgeschlossen werden können, müssen die mitgeteilten Zahlen als Annäherungswerte gelten, die aber, da sie nach gleichen Methoden gewonnen wurden und daher mit den gleichen Fehlern behaftet sind, unter sich verglichen werden können.

Der Reaktionsverlauf.

Die Nitrierung von Propan oder richtiger die Umsetzung von Propan mit Salpetersäure in der Gasphase ist, worauf Mr. Cleary und E.F. Degering³⁾ schon hinwies, keine einfache bimolekulare Reaktion nach der Gleichung



sondern, wie auch aus den Umsetzungsprodukten zu entnehmen ist, eine Kettenreaktion, wahrscheinlich sogar eine Folge von mehreren Kettenreaktionen, die unter Bildung von freien Radikalen verlaufen und in ihren Einzelheiten noch wenig bekannt sind. Außer der eigentlichen Nitrierung verlaufen z.T. weitgehende Oxydations- und Spaltungsreaktionen. So wurden neben Nitropropan-1 und Nitropropan-2 Nitroäthan und Nitromethan sowie eine Anzahl Nebenprodukte wie Propylen, Äthylen, Äthan, Methan, Acetaldehyd, Formaldehyd, Ameisensäure, Methanol, CO₂, CO, Stickstoff und kleine Mengen Wasserstoff erhalten.

Ganz allgemein kann man die stattfindenden Reaktionen in 5 Gruppen einteilen und dadurch den Verlauf der Reaktion kennzeichnen:

1. Thermische bzw. oxydative Spaltung des Propan in Paraffinkohlenwasserstoffen mit niedrigerer C-Zahl.
2. Dehydrierung des Propan zu Propylen und des gebildeten Äthans zu Äthylen.
3. Oxydation der Spaltstücke zu Acetaldehyd, Formaldehyd, Methanol, Ameisensäure, Kohlensäure und Kohlenoxyd.
4. Nitrierung des Propan zu Nitropropan-1 und Nitropropan-2.
5. Nitrierung der Spaltstücke zu Nitroäthan und Nitromethan.

Während die Spaltungs- und Oxydationsreaktionen schon ab 200° über einen großen Temperaturbereich stattfanden, war die Nitrierung an eine engere Temperaturspanne ab 325° gebunden. Beide hingen, was die Menge der entstehenden Nitrierungs- und Nebenprodukte betrifft, von den Umsetzungsbedingungen ab (Temperatur, Molverhältnis, Verweilzeit), die qualitative Zusammensetzung der Reaktionsprodukte war jedoch von diesen unabhängig.

³⁾ Mr. Cleary u. E.F. Degering Ind. Eng. Chem. 30, 64 (1938)

./.

Der Einfluß der Reaktionsbedingungen.

Von den Umsetzungsbedingungen, die einen Einfluß auf den Gang der Reaktion haben konnten, wurden untersucht:

1. die Reaktionstemperatur,
2. das Molverhältnis,
3. die Verweilzeit.

Es wurde dabei so vorgegangen, daß jeweils zwei Faktoren konstant gehalten und der dritte variiert wurde.

Um vergleichbare und übersichtliche Zahlen zu erhalten, wurden die Ergebnisse, soweit sie nicht in Prozenten angegeben sind, auf einen stündlichen Durchgang von 1,0 kg Propan berechnet.

1) Einfluß der Temperatur.

Molverhältnis Propan: Salpetersäure = 4,9 : 1

Verweilzeit: 3,2 Sek.

Temperatur: 350°, 400°, 450°.

Bei Beginn des Versuches wurde, um die unterste Temperaturgrenze für die Nitroparaffinbildung bei einer Strömungsgeschwindigkeit von rund 100 Ltr./Std. Propan zu ermitteln, die Temperatur des Ofens so eingestellt, daß in den Abgasen keine sichtbaren Mengen Stickoxyde auftreten. Das war zunächst bei 370° der Fall. Aber schon nach kurzer Betriebsdauer konnte man die Reaktionstemperatur auf 325° senken, ohne daß sich Stickoxydbildung bemerkbar machte. Erst unter 325° traten Stickoxyde auf, gleichzeitig hörte aber auch die Bildung von Nitroparaffinen auf.

Es ergaben sich für die untersuchten Temperaturen folgende Daten:

Reaktionstemperatur (gemessen im strömenden Gas)	350°	400°	450°
Propan-Umsatz	12,15 %	15,31 %	16,00 %
Nitroparaffin D. 1,0 kg Propan	0,139 kg	0,109 kg	0,034 kg
Propan-Ausbeute	61,00 %	35,50 %	20,00 %
HNO ₃ -Ausbeute	82,50 %	74,70 %	53,70 %
			./.

7193

- 8 -

Um 1 kg Nitroparaffin zu erzeugen, werden bei den obigen Reaktionsbedingungen verbraucht:

Reaktionstemperatur	350°	400°	450°
Propan	0,800 kg	1,580 kg	2,000 kg
Salpetersäure 63 %	0,950 "	1,172 "	1,425 "

Mit steigender Temperatur wird, wie obigen Daten zu entnehmen ist, der Propan-Umsatz größer, während die Ausbeute an Nitroparaffinen sinkt, da die Spaltungs- und Oxydationsprozesse zunehmen, wie auch die Menge der pro kg Nitroparaffine gewonnenen Nebenprodukte steigt.

Auf 1 kg Nitroparaffine entfallende Nebenprodukte:

	350°	400°	450°
1. Formaldehyd	0,150 kg	0,188 kg	0,250 kg
2. Acetaldehyd	0,192 "	0,206 "	0,340 "
3. Methanol	0,067 "	0,092 "	0,015 "
4. Ameisensäure	0,057 "	0,039 "	0,036 "
5. Propylen	0,185 "	0,433 "	0,588 "
6. Kohlenoxyd	0,102 "	0,136 "	0,210 "
	0,733 kg	1,054 kg	1,447 kg

Daneben entfallen noch geringe Mengen Äthan, Äthylon, Methan, Stickstoff und Wasserstoff.

Das anfallende Nitroparaffingemisch hatte folgende Zusammensetzung:

	350°	400°	450°
Nitromethan	15,60 %	19,70 %	22,50 %
Nitroäthan	21,70 %	21,10 %	24,00 %
Nitropropan-2	27,30 %	22,60 %	15,30 %
Nitropropan-1	35,40 %	35,60 %	38,00 %

Die Nitrierung des Propanes erfolgt also nicht nur in 1-Stellung, sondern zu einem wesentlichen Teil auch in 2-Stellung. Durch thermische bzw. oxydative Spaltung des Propanes und Nitrierung dieser Spaltstücke entstehen daneben noch

./.

Nitromethan und Nitroethan. Bei steigender Reaktionstemperatur nimmt die Bildung von Nitromethan zu und die von Nitropropan-2 ab, während Nitroethan und Nitropropan-1 nicht nennenswert verändert sind. Hass, Dorsky und Hodge⁴⁾ machten bei der Nitrierung von Propan mit H_2O_4 die gleiche Beobachtung, doch erhielten sie bei niedriger Reaktionstemperatur hauptsächlich Nitropropan-2, bei höherer Temperatur entstand mehr Nitropropan-1.

2) Einfluß des Molverhältnisses.

Reaktionstemperatur: 350°
Verweilzeit: 3,2 Sek.

Untersucht wurden die Molverhältnisse Propan : HNO_3 wie 2,3 : 1, 4,9 : 1 und 9,0 : 1. Es ergaben sich dabei folgende Umsätze und Ausbeuten:

Molverhältnis:	2,3 : 1	4,9 : 1	9,0 : 1
Umsatz Propan	17,08 %	12,15 %	8,45 %
Nitroparaffine			
1,0 kg Propan	0,185 kg	0,158 kg	0,094 kg
Ausbeute Propan	58,40 %	61,00 %	60,00 %
Ausbeute HNO_3	58,80 %	82,50 %	84,50 %

Zur Herstellung von 1 kg Nitroparaffingemisch wurden verbraucht:

Molverhältnis:	2,3 : 1	4,9 : 1	9,0 : 1
Propan	0,952 kg	0,880 kg	0,900 kg
Salpetersäure	1,555 kg	0,950 kg	1,043 kg

Umsatz und anfallende Mengen Nitroparaffine nehmen mit steigendem Molverhältnis ab, die Propanausbeute bleibt dabei praktisch unverändert. Bei kleinem Molverhältnis Propan : HNO_3 wird die Salpetersäureausbeute schlechter, da offenbar viel Salpetersäure für Oxydationsreaktionen verbraucht wird, wie die nachfolgende Zusammenstellung der auf 1 kg Nitroparaffine gebildeten Oxydationsprodukte zeigt, die bei dem Molverhältnis 2,3 : 1 mit 1,142 kg einen besonders hohen Betrag ausmachen.

./.

4) Hasse, Dorsky, Hodge, Ind. Eng. Chem., 33, 1938 (1941).

Auf 1 kg Nitroparaffine anfallende Nebenprodukte.

<u>Molverhältnis:</u>	<u>2,3 : 1</u>	<u>4,9 : 1</u>	<u>9,0 : 1</u>
Formaldehyd	0,179 kg	0,150 kg	0,133 kg
Acetaldehyd	0,207 "	0,192 "	0,169 "
Methanol	0,052 "	0,067 "	0,021 "
Ameisensäure	0,049 "	0,037 "	0,027 "
Propylen	0,388 "	0,185 "	0,128 "
Kohlensyd	0,267 "	0,102 "	0,051 "
	<u>1,142 kg</u>	<u>0,733 kg</u>	<u>0,559 kg</u>

Außerdem entstanden geringe Mengen Äthan, Äthylon, Methan, Stickstoff und Wasserstoff.

Das anfallende Nitroparaffingenisch hatte folgende Zusammensetzung:

<u>Molverhältnis:</u>	<u>2,3 : 1</u>	<u>4,9 : 1</u>	<u>9,0 : 1</u>
Nitromethan	14,00 %	15,60 %	19,20 %
Nitroäthan	23,00 %	21,70 %	15,50 %
Nitropropan-2	22,20 %	27,30 %	31,00 %
Nitropropan-1	40,00 %	35,40 %	34,30 %

Der Gehalt an Nitropropan-2 und Nitromethan nimmt mit steigendem Molverhältnis zu, während die entstehenden Mengen Nitropropan-1 und Nitroäthan sich vermindern.

3) Änderung der Verweilzeit:

Reaktionstemperatur:	350°
Molverhältnis:	4,9 : 1

Untersucht wurde der Einfluß der Verweilzeit von 3,2 Sek. u. 6,5 Sek. ~~u. 12,8 Sek.~~

Die doppelte Verweilzeit wurde durch Erabsatzung der Gasgeschwindigkeit auf die Hälfte (ca 50 Liter/Std.) eingestellt.

Umsatzung und Ausbeuten waren wie folgt:

	<u>3,2 Sek.</u>	<u>6,5 Sek.</u>
Umsatz Propan	12,15 %	12,87 %
Nitroparaffine		

o/.

	<u>3,2 Sek.</u>	<u>6,5 Sek.</u>
p. 1,0 kg Propan	0,138 kg	0,152 kg
Ausbeute Propan	61,00 %	63,80 %
Ausbeute HNO ₃	82,50 %	70,50 %

Zur Darstellung von 1 kg Nitroparaffingemisch wurden verbraucht:

	<u>3,2 Sek.</u>	<u>6,5 Sek.</u>
Verweilzeit:		
Propan	0,880 kg	0,840 kg
Salpetersäure	0,950 kg	1,253 kg

Bei doppelter Verweilzeit steigen Propan-Umsatz und -ausbeute nur wenig, dagegen wird die Salpetersäureausbeute etwas schlechter. Bei längerer Verweilzeit entstanden kleinere Mengen Oxydationsprodukte als bei einer Verweilzeit von 3,2 Sek., was auffällig ist, denn man sollte das Gegenteil erwarten.

Auf 1 kg Nitroparaffine anfallende Nebenprodukte.

	<u>3,2 Sek.</u>	<u>6,5 Sek.</u>
Verweilzeit:		
Formaldehyd	0,192 kg	0,129 kg
Acetaldehyd	0,150 kg	0,106 kg
Ameisensäure	0,037 kg	0,054 kg
Methanol	0,067 kg	0,013 kg
Propylen	0,185 kg	0,116 kg
Kohlenoxyd	0,102 kg	0,143 kg
	0,733 kg	0,561 kg

Außerdem entstanden geringe Mengen Äthan, Äthylen, Methan, Stickstoff und Wasserstoff.

Das Nitroparaffingemisch hatte folgende Zusammensetzung:

	<u>3,2 Sek.</u>	<u>6,5 Sek.</u>
Verweilzeit:		
Nitromethan	15,60 %	17,20 %
Nitroäthan	21,70 %	15,30 %
Nitropropan-2	27,50 %	31,70 %
Nitropropan-1	35,40 %	35,80 %

Die Veränderungen sind relativ gering.

Zusammenfassend seien die Versuchsbedingungen und Verbrauchszahlen für Propan und Salpetersäure zur Darstellung von 1 kg Nitroparaffingemisch noch einmal

gegenübergestellt.

	1	2	3	4	5
Temperatur	350°	350°	350°	400°	450°
Verweilzeit	6,5 Sek.	3,2 Sek.	3,2 Sek.	3,2 Sek.	3,2 Sek.
Molverhältnis	4,9 : 1	2,1 : 1	4,9 : 1	4,9 : 1	4,9 : 1
Propan	0,810 kg	0,952 kg	0,880 kg	1,580 kg	2,000 kg
Salpetersäure 63%ig	1,255 kg	1,555 kg	0,950 kg	1,570 kg	1,550 kg

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß der Verbrauch von Propan und Salpetersäure unter den Bedingungen des Versuches 3, also einer Reaktionstemperatur 350°, einer Verweilzeit 3,2 Sek. und einem Molverhältnis 4,9 : 1, am niedrigsten ist. Man muß jedoch annehmen, daß dies nur für die hier benutzte Apparatur gilt, da schon eine Veränderung des Reaktionsraumes zu anderen Ergebnissen führen kann. So machten Hess, Dorsky und Hodson⁵⁾ bei der Nitrierung des Propanes mit NO₂ die Erfahrung, daß bei Verwendung einer Apparatur aus rostfreiem Stahl höhere Reaktionstemperaturen erforderlich waren als bei einer Apparatur aus Pyrex-Glas. Gleichzeitig weisen sie auf eine Veränderung des Reaktionsgefäßes aus rostfreiem Stahl hin, die eine Begünstigung der Oxydation auf Kosten der Nitrierung bewirkt und die nach längerem Gebrauch, wahrscheinlich infolge Strukturveränderung der Wandoberfläche, eintritt. Im Übrigen sind die Ausbeuten unbefriedigend, denn im günstigsten Falle werden bei einer Verweilzeit von 14 Minuten 26% des NO₂ in Nitropropan umgewandelt, bei kürzerer Verweilzeit geht die Ausbeute auf wenige Prozent zurück. Über den Propanumsatz und die Ausbeute an Nitropropanen, bezogen auf Propan, waren keine Angaben gemacht. Das von Hess und Mitarbeitern erhaltene Nitropropangemisch bestand bei einer Umsetzungstemperatur von 250° vorwiegend aus Nitropropan-2, bei 600° bildeten sich Nitropropan-1, Nitropropan-2, Nitroethan und Nitromethan zu etwa gleichen Teilen. Mit steigender Reaktionstemperatur nahm auch die Menge Oxydationsprodukte zu.

Versuche mit stärkerer Salpetersäure.

Um den Einfluß des Wassers in der Salpetersäure auszuschalten, wurden Versuche mit 100 %iger Salpetersäure durchgeführt. Diese wirkt jedoch schon bei 350° und darunter bei einer Verweilzeit von 3,2 Sekunden so stark oxydierend, daß es selbst bei einem Molverhältnis Propan : HNO₃ wie 10 : 1 zu Explosionen kam.

5) Hess, Dorsky, Hodson Ind. Eng. Chem., 1934 (1942).

./.

Auch bei Verwendung von 80 %iger Salpetersäure überwogen die Oxydationsreaktionen, sodaß Nitroverbindungen überhaupt nicht gebildet wurden.

Versuche mit Kontakten.

Es war schließlich zu untersuchen, ob sich die Nitrierung nicht katalytisch beeinflussen läßt. Über die Art des notwendigen Kontaktes liegen in Schrifttum nur wenige Angaben vor, so schätzen einige englische Patente die Verwendung von arsen- und antimonhaltigen Kontakten für die Nitrierung von Kohlenwasserstoffen mit NO_2 .

Es wurden daher orientierende Versuche mit Silica-Gel, aktiver Tonerde sowie Tonerde gemacht, die mit Phosphorsäure und Borsäure beladen waren, ebenso wurde ein phosphatreiches Glas mit rund 40% P_2O_5 geprüft.

Alle diese Versuche hatten ein negatives Ergebnis. Es trat bestenfalls eine Verminderung der Ausbeute ein, in den meisten Fällen unterblieb jedoch die Bildung von Nitroparaffinen vollständig auf Kosten starker Oxydation. Auf eine Aufarbeitung der Reaktionsprodukte wurde verzichtet.

Umwandlungsprodukte der Nitroparaffine.

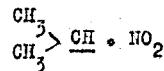
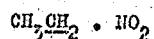
Nitromethan, Nitroäthan, Nitropropan-1 und Nitropropan-2 stellen wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeiten mit schwach aromatischem Geruch dar. Sie lassen sich, namentlich nach Vorreinigung durch Wasserdampfdestillation zur Beseitigung von Aldehydkondensationsprodukten, bei Atmosphärendruck destillieren und sind lagerbeständig. Sie sind m.T. in Wasser nicht unerheblich löslich, doch nimmt die Löslichkeit mit steigendem Molekulargewicht ab. Einige physikalische Daten sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

	<u>Kp. 760 mm</u>	<u>d_{20}°</u>	<u>Löslichkeit in Wasser</u>
Nitromethan	101,2°	1,139	9,1 %
Nitroäthan	114,0°	1,052	4,5 %
Nitropropan-2	120,3°	0,992	1,7 %
Nitropropan-1	131,6°	1,003	1,4 %

Die Nitroparaffine zeichnen sich dadurch aus, daß die H-Atome an dem die Nitrogruppe tragenden C-Atom leicht beweglich und dadurch zu mancherlei Umsetzungen fähig sind.

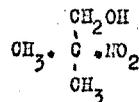
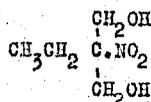
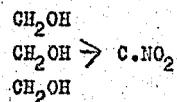
Bei den primären Nitroparaffinen sind 2 H-Atome, (beim Nitromethan alle 3 H-Atome) bei den sekundären 1-Atom leicht beweglich und mehr reaktionsfähig.

./.



Besonders leicht setzen sich Aldehyde mit den Nitroparaffinen um, sie addieren sich unter dem Einfluß von anorganischen oder organischen Alkalien schon bei niedriger Temperatur zu Nitroalkoholen oder Nitroglykolen. Als geeignete Katalysatoren haben sich erwiesen: NaHCO₃, Na₂CO₃, NaOH, Natriumalkoholat, Trimethyl- und Triäthylamin, Pyridin, Dimethylanilin u.a. Sie sind nicht gleichmäßig für alle Aldehyde brauchbar. Für Formaldehyd und Acetaldehyd haben sich Natriumalkoholat sowie NaHCO₃ bewährt, bei höheren Aldehyden gaben Triäthylamin und Natriumalkoholat bessere Ausbeuten.

Die Nitroalkane lassen sich in 90%iger Ausbeute mit Formaldehyd oder besser mit Paraformal zu den Nitroglykolen umsetzen, z.B.



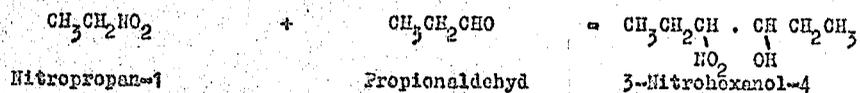
Trimethylnitromethan
(Nitroisobutylglycerin)

2-Methyl-2 nitropropan-
diol-1,3

2-Methyl-2 nitropropanol-3

Diese schön kristallisierenden Nitroglykole können mit Salpetersäure fest quantitativ zu den entsprechenden Nitroglykollnitraten verestert werden, welche relativ beständige und sehr wirksame Sprengstoffe darstellen, die in der Brisanz zum Teil dem Tetranitropentaerythrit gleichkommen.

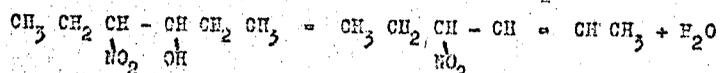
Die Addition aller anderen Aldehyde verläuft mit weniger guter Ausbeute, auch wird von diesen nur ein Mol unter Bildung eines Nitroalkohols aufgenommen, und zwar selbst dann, wenn man einen großen Überschuß an Aldehyd anwendet, z.B.



Die Ausbeuten wurden umso schlechter, je größer die Kettenlänge des verwendeten Aldehyds war. So betrug die Ausbeute beim Decylaldehyd nur 30%. Leichter erfolgt die Addition substituierter Aldehyde wie z.B. Chloral und Aldol. Die mit Aldol hergestellten Nitroglykole stellen dickflüssige, wasserlösliche, glycerinähnliche Flüssigkeiten dar, deren Reinigung allerdings noch einige

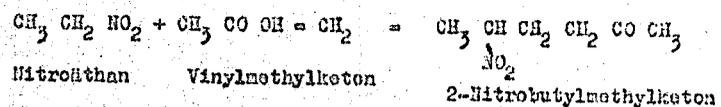
Schwierigkeiten bereitet, da sie sich beim Destillieren im Vakuum sehr leicht zersetzen.

Die Nitroalkohole sind viskose, schwach aromatisch riechende Flüssigkeiten, die in Wasser nur wenig löslich sind. Nicht alle lassen sich im Vakuum ohne Zersetzung destillieren, da sie dazu neigen, bei Temperaturen über 100°, insbesondere aber in Gegenwart selbst geringer Mengen von Alkalien, unter Wasserabspaltung in die stechend riechenden Nitroolefine überzugehen, daneben aber auch zu Verharzungen neigen.



Fast alle dargestellten Nitroalkohole neigen dazu sich beim Lagern, selbst wenn sie in ganz reinem Zustande vorliegen, mehr oder minder stark zu verfärben. Beständiger sind n.T. die Ester, von denen einige dargestellt wurden.

Recht träge reagieren die Nitroparaffine mit Verbindungen, die eine Doppelbindung tragen. Immerhin konnten einige, wenn auch in schlechter Ausbeute, dargestellt werden, z.B.



Die Addition von Nitroalkanen an Acrylnitril⁶⁾, Maleinsäureester⁷⁾ usw. gelang bisher nicht, doch dürfte der Erfolg ebenso wie bei der Kondensation mit Aldehyden von der Wahl eines geeigneten Katalysators abhängig sein.

Die hier beschriebenen dargestellten Verbindungen sind in einer Tabelle am Schluß des Berichtes zusammengestellt.

Es sind inzwischen auch Versuche zur Nitrierung von Äthan und Hexan sowie zur katalytischen Reduktion von Nitroalkoholen zu Aminoalkoholen sowie zur Kondensation der Nitroalkane mit anderen Verbindungen durchgeführt und z.T. noch im Gange, über die später berichtet werden soll.

6) Anmeldung I.G.La I 67279 IVa/120

7) O.Z. 12511 und O.Z. 12512.

7201

Zusammenfassung.

1. Es wird eine Apparatur zur Nitrierung von Propan mit Salpetersäure in der Gasphase beschrieben.
2. Neben verschiedenen Nitroparaffinen entstehen bei der Nitrierung von Propan mit Salpetersäure in der Gasphase Oxydations- und Spaltprodukte wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Methanol, Ameisensäure, Propylen, Äthylen, Äthan, Methan, CO und CO₂ sowie geringe Mengen Stickstoff und Wasserstoff.
3. Als günstigste Umsetzungsbedingungen wurden eine Reaktionstemperatur von 350°, ein Molverhältnis Propan : Salpetersäure wie rd. 5 : 1 und eine Verweilzeit von rd. 3 Sek. ermittelt. Dabei wurden 12,15 % Propan umgesetzt, die Ausbeute an Nitroparaffinen betrug, berechnet auf Propan, 61,0 %, berechnet auf Salpetersäure 82,5 %.
4. Das anfallende Nitroparaffingemisch bestand aus 35,4 % Nitropropan-1, 27,3 % Nitropropan-2, 21,7 % Nitroäthan und 15,6 % Nitromethan. Die Zusammensetzung des Nitroparaffingemisches wechselte mit den Reaktionsbedingungen.
5. Die Nitroparaffine kondensieren mit Aldehyden unter dem Einfluß geringer Mengen Alkalien in z.T. fast quantitativen Ausbeuten zu Nitroglykolen oder Nitroalkoholen. Mit mindestens zwei Mol Formaldehyd entstehen Nitroglykole, von Acetaldehyd aufwärts wird nur ein Mol unter Bildung von Nitroalkoholen aufgenommen. Besonders leicht reagieren substituierte Aldehyde, wie z.B. Chloral. Eine größere Anzahl solcher Kondensationsprodukte wurde hergestellt.
6. Mit schlechterer Ausbeute erfolgten die Kondensationen mit Substanzen, die eine Doppelbindung tragen, wie z.B. Vinylmethylketen.
7. Die aus den Nitroglykolen dargestellten Salpetersäureester erwiesen sich als relativ beständige Sprengstoffe mit hoher Brisanz.

Dr. Fiedler

Vorliegende Arbeit wurde mit Unterbrechungen neben anderen Arbeiten von Oktober 1940 bis März 1942 im Ammonlabor. Oppau (Gruppe Dr. Hummel) durchgeführt.

os\AVI 0750 I 11.9.1 1111111111 (3
1111111111 1111111111 (7

Tabella 1

7202

Bezeichnung	hergestellt aus:	Schmelzpunkt	Siedepunkt
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} - \text{C} \cdot \text{NO}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ Trimethylolnitromethan (Nitroisobutylglycerin)	Nitromethan + Paraformaldehyd	160°	
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} \cdot \text{NO}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ 2-Methyl-2-nitropropan- diol-1,3	Nitroethan + Paraformaldehyd	145°	
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2 - \text{C} \cdot \text{NO}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ 2-Äthyl-2-nitropropan- diol-1,3	Nitropropan-1 + Paraformaldehyd	60°	
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} \cdot \text{NO}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 2-Methyl-2-nitropropan- ol-1	Nitropropan-2 + Paraformaldehyd	89°	
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{O} \cdot \text{NO}_2 \\ \\ \text{NO}_2 \cdot \text{C} - \text{CH}_2\text{O} \cdot \text{NO}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{O} \cdot \text{NO}_2 \end{array}$ Nitroisobutylglycerin- trinitrat	Nitroisobutylgly- cerin + Salpetersäure	flüssig !	
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{O} \cdot \text{NO}_2 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} \cdot \text{NO}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{O} \cdot \text{NO}_2 \end{array}$ 2-Methyl-2-nitropropan- dioldinitrat	2-Methyl-2-nitropro- pandiol + Salpetersäure	40°	

7203

Tabelle 2

Beszeichnung	hergestellt aus:	Schmelzpunkt	Siedepunkt
$\begin{matrix} \text{CH}_2\text{O}\cdot\text{NO}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\cdot\text{C}\cdot\text{NO}_2 \\ \text{CH}_2\text{O}\cdot\text{NO}_2 \end{matrix}$ 2-Athyl-2 nitropropandiol + Salpetersäure 2-Athyl-2 nitropropandiol dinitrat		flüssig!	
$\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{CH}_3 \\ \text{NO}_2\cdot\text{C} \leftarrow \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3 \end{matrix}$ Nitromethan + 3 Vinylmethylketon Nitromethyl-tri-ethyl- methylketon		109-10°	
$\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3 \\ \text{NO}_2\cdot\text{C} \leftarrow \text{C} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3 \end{matrix}$ Nitromethan + 2 Vinylmethylketon Nitromethyl-di-ethyl- methylketon		0,7 mm 180°	
$\begin{matrix} \text{CH}_3\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_3 \\ \text{NO}_2\text{OH} \end{matrix}$ Nitromethan + Acetaldehyd 2-Nitrobutanol-3		0,8 mm 75°	
$\begin{matrix} \text{CH}_3\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_3 \\ \text{NO}_2\text{O}\cdot\text{CC}\cdot\text{CH}_3 \end{matrix}$ 2-Nitro-3 butanol- acetat		0,7 mm 80°	
$\begin{matrix} \text{CH}_3\text{CH} - \text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \text{NO}_2 \quad \text{OH} \end{matrix}$ Nitromethan + Propionaldehyd 2-Nitropentanol-3		0,8 mm 85°	
$\begin{matrix} \text{CH}_3\text{CH}\cdot\text{CH} = \text{CH}\cdot\text{CH}_3 \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$ 2 Nitropenten	Durch Waschabspaltung + 2-Nitropentanol-3	1,0 mm 60°	
$\begin{matrix} \text{CH}_3\text{CH}-\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \text{NO}_2\text{OH} \end{matrix}$ Nitromethan + Butyraldehyd 2-Nitrohexanol-3		0,7 mm 95°	

Tabella 3

Tabella 3

7204

N.	Bezeichnung	hergestellt aus:	Schmelzpunkt	Siedepunkt
5	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 = \text{C} \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CH} \cdot \text{NO}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 1 Furyl-2 nitropropanol-1	Nitroethan + Furfuraldehyd	-	1,0 mm 131°
6	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{COCH}_3 \end{array}$ 2-Nitrobutylmethylketon	Nitroethan + Vinylmethylketon	-	2,0 mm 89°
7	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{NO}_2) - \text{CH}(\text{OH})(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3 \end{array}$ 3-Nitrotridecanol-4	Nitropropan-1 + Decylaldehyd		1,0 mm 148°
8	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}(\text{NO}_2) - \text{CH}(\text{OH})\text{CCl}_3 \end{array}$ 2-Nitro-4 trichlorbutanol-3	Nitroethan + Chloral		1,0 mm 122°
9	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}(\text{NO}_2)\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3 \end{array}$ 2 Nitrohexandiol-3,5	Nitroethan + Aldol		0,2 mm 160° unter Zersetzung.
0	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{NO}_2) - \text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3 \end{array}$ 3-Nitropentanol-4	Nitropropan-1 + Acetaldehyd		1,1 mm 80°
1	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{NO}_2)\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$ 3-Nitrohexanol-4	Nitropropan-1 + Propionaldehyd		1,5 mm 90°
2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{NO}_2) - \text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \cdot \text{COCH}_3 \end{array}$ 3-Nitro-4 hexanolacetat	3-Nitrohexanol-4 + Acetylchlorid		0,7 mm 85°

Tabelle 4

7205

Nr.	Bezeichnung	hergestellt aus:	Siedepunkt
23	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 3-Nitrohexanol-4	Nitropropan-1 + Butyraldehyd	0,5 mm 97°
24	$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 2-Nitro-2 methylbutanol-3	Nitropropan-2 + Acetaldehyd	0,5 mm 72°
25	$\text{CH}_3\text{C}(\text{NO}_2)(\text{OOCCH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 2-Nitro-2 Methyl-3 butanol-acetat	2-Nitro-2-Methylbutanol-3 + Acetaldehyd	0,7 mm 70°

Herrn Dr. Herbert J. C. C. C.

Labor-Bericht Nr. 12/00.

Herrn Dr. Herbst z. Verbleib

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

Labor-Bericht Nr. *A. 7. 00.*
28.12.1942.

7206

Dr. M. Herbst.

Untersuchung über kristalline Einschlüsse in
Igamid-Spritzgußmassen.

S. 40
IA-7349
(2)

Shofa 11/13/19 (2)

28.12.1942
Dr.M.H./Br.

Untersuchung über kristalline Einschlüsse
in Igamid-Spritzgußmassen.

7207

Prof. G. Wietzel

Ü b e r s i c h t

Spritzgußmassen aus Igamid zeigen erhebliche Schwankungen in ihren Festigkeitseigenschaften, was ihrem praktischen Einsatz hinderlich im Wege steht. Könnten die ausgezeichneten oberen Werte der mechanischen Eigenschaften durchwegs eingehalten werden, so ergäben sich sehr erwünschte Anwendungsmöglichkeiten dort, wo es sich um hochbeanspruchte Konstruktionsteile bei geringem Gewicht handelt, wie z.B. im Flugzeugbau; Versuche, sie auf diesem Gebiet einzusetzen, sind aus diesem Grunde auch fehlgeschlagen.

Um die Ursache für diese Streuungen aufzusuchen, sind seit längerer Zeit eingehende Untersuchungen im physikalischen Prüfraum (Frl.Dr.Danielski) der Coloristischen Abteilung im Gang, zu deren Ergänzung und Erweiterung seit einem halben Jahr auch wir mit röntgenographischen Untersuchungen herangezogen wurden. Bei mikroskopischen Gefügeuntersuchungen im polarisierten Licht fand Frl.Dr.Danielski in der Masse von Igamid A und B rundliche, doppelbrechende Einschlüsse, die durchaus den Eindruck von Sphärolithen machten, die aber auch aus amorpher Substanz mit Spannungsdoppelbrechung bestehen konnten, was deshalb zunächst als das wahrscheinlichere erschien, als echte Kristallisation an Polyamiden bisher nicht beobachtet worden war. Es wäre aber von großem Interesse, die Natur dieser Einschlüsse aufzuklären, weil, falls sie kristallin sind, möglicherweise Analogien zu den Festigkeitseigenschaften der Metalle gefunden würden und sich Mittel und Wege angeben ließen, diese zu verbessern.

Einige Beobachtungen sprachen dafür, diese Gebilde als Sphärolithe anzusprechen, endgültiges ließ sich aber daraus nicht ermitteln. Wir machten uns deshalb zur Aufgabe, auf röntgenographischem Wege Aufklärung zu suchen. Ausgehend von der Über-

./.

legung, daß in engbegrenzten Bezirken eines einzelnen Sphärolithen, den man sich als radial um ein Zentrum angeordneten einzelner Kristallnadeln aufgebaut zu denken hat, die einzelnen Kristallite eine Ordnung - Textur - aufweisen müßten, blendeten wir in Dünnschnitten mit feinen Blenden von 50 μ Durchmesser solche Stellen aus, nahmen sie röntgenographisch auf und konnten auf diese Weise ihre kristalline Natur feststellen.

Untersuchung über kristalline Einschlüsse in Igamid-
Spritzgußmassen.

An Dünnschnitten von Spritzgußstücken aus Igamid A und B beobachtet man unter dem Polarisationsmikroskop vielfach mehr oder weniger rundliche Gebilde, die ein deutliches Achsenkreuz erkennen lassen. Ihre Größe schwankt im allgemeinen zwischen etwa 10 und 100 μ . Sie erscheinen eingebettet in eine Masse von feinkörniger und unregelmäßig wabenartiger Struktur und finden sich manchesmal vereinzelt, manchesmal ganz dicht aneinander gedrängt, je nach der Probe, häufig aber auch in ein und demselben Schnitt an verschiedenen Stellen in beiden Arten.

Es erhebt sich nun die Frage, sind die beobachteten Polarisationserscheinungen auf Spannungsdoppelbrechung einer an sich amorphen Masse zurückzuführen oder handelt es sich um doppelbrechende kristalline Gebilde. Die erste Annahme findet ihre Stütze darin, daß ausgesprochene Kristallgebilde in Superpolyamiden bisher nicht beobachtet wurden. Dennoch spricht vieles für die zweite Auffassung:

1) Rasch aus dem Schmelzfluß abgekühlte Proben zeigen meist nur vereinzelt und sehr kleine derartige Gebilde, während sie in langsam erstarrten gewöhnlich dichtgedrängt und groß ausgebildet gefunden werden. Ebenso fehlen sie oft in der äußeren relativ rasch abgekühlten Schicht von Spritzgußmassen, die in eine Form gespritzt wurden, während der langsam erstarrte Kern solcher Proben sie in großer Anzahl enthält. Gerade das umgekehrte Verhalten wäre aber zu erwarten, wenn es sich um Spannungen handelte.

2) Die fraglichen Gebilde zeigen bei stärkerer Vergrößerung eine radial faserige Struktur. Das Zentrum, von dem die Radien ausgehen, fällt mit dem Zentrum des Achsenkreuzes zusammen. Auch im nicht polarisierten Licht ist diese Struktur bei geeigneter Beleuchtung erkennbar. Man wird also annehmen können, daß es sich hier um Sphärolithe handelt, deren Entstehung man sich so zu denken hat, daß von einem Kristallisationszentrum aus nach allen Richtungen des Raumes Kristallnadeln angeschossen sind. Diese Kristallnadeln sind optisch anisotrop und zeigen Auslöschung oder Aufhellung des pola-

./.

risierten Lichtes, je nach ihrer Lage zum Polarisator. Durch eine röntgenographische Untersuchung soll nun geklärt werden, ob man es hier tatsächlich mit kristallinen Gebilden zu tun hat oder nicht. Sind es Sphärolithe in dem oben angegebenen Sinne, so müssen Röntgenaufnahmen von einer derart ausgeblendeten Stelle eines solchen Sphärolithen, daß nur einigermaßen parallel-liegende Kristallnadeln desselben durchstrahlt werden, Orientierung zeigen, d.h. es muß ein Faserdiagramm erhalten werden. Es wäre auch möglich, daß es nicht polykristalline Gebilde sind, sondern Einkristalle. In diesem Falle müßte ein Lauediagramm entstehen und zwar, da die Aufnahmen mit monochromatischen Röntgenstrahlen gemacht wurden, mit nur ganz wenigen vereinzelt Reflexen. Schließlich würden, wenn es sich um amorphe Gebiete handelt, die Röntgeninterferenzen zumindest starke Verbreiterung aufweisen, obwohl, wenn Spannungen vorliegen, eine gewisse Orientierung der Reflexe nicht ganz ausgeschlossen wäre.

Bestehen aber die beobachteten Gebilde überhaupt nicht aus Polyamiden, sondern z.B. aus monomeren Anteilen oder sonstigen Ausscheidungen, so wird auch darüber das Röntgendiagramm Aufschluß geben.

Die Aufgabe der röntgenographischen Untersuchung besteht also darin, aus einem Sphärolithen eine geeignete Stelle auszublen- den und aufzunehmen und aus dem erhaltenen Diagramm zu ent- scheiden, welche Ansicht zu Recht besteht. Da die größten Sphäro- lithe in den uns zur Verfügung stehenden Proben einen Durch- messer von etwa 150 μ haben, darf die angeblendete Stelle, um nur angenähert parallele Radien zu erfassen, höchstens 50 μ Durchmesser haben. Die Dicke der Dünnschnitte beträgt auch et- wa 50 μ , sodaß die Abweichungen der Kristallnadeln von der parallelen Lage zur Schnittebene ebenfalls nicht allzu groß sind.

./.

Experimentelles.

Die Aufgabe aus einem Präparat eine mikroskopisch kleine wohldefinierte Stelle auszublenden und röntgenographisch aufzunehmen, erfordert eine etwas ungewöhnliche Präparationstechnik; diese soll deshalb beschrieben werden.

Als Blende diente uns ein Goldplättchen von 0,2 mm Dicke, in welches ein Loch mit einem Durchmesser von 0,05 mm gebohrt war. Auf die Abschirmung der vom Primärstrahl am Blendenrand erzeugten Interferenzen verzichteten wir, weil eine geeignete Blendenform in den erforderlichen winzigen Dimensionen zu schwierig herzustellen wäre, hatten aber dafür den Vorteil, die in der Aufnahme miterschiedenen Goldinterferenzen zur exakten Bestimmung des Abstandes Präparat-Aufnahmefilm benutzen zu können.

Die Präparate lagen als Dünnschnitte von etwa 50 μ Dicke vor und waren mit dem Mikrotom aus dem Kopf von im Spritzguß hergestellten Probestäben, wie sie für Zerreißversuche üblich sind, herausgeschnitten. Es waren mehr oder weniger unregelmäßig begrenzte Blättchen, ähnlich wie Fischschuppen, von rund 1 cm² Flächeninhalt.

Ein solches Schüppchen wurde mit Dextrin an den Rändern derart auf einen mikroskopischen Objektträger festgeklebt, daß es gut flach lag und daß die Stelle des Präparates, welche röntgenographisch aufgenommen werden sollte, nicht mit Dextrin verschmiert war. Unter dem Polarisationsmikroskop wurde nun eine geeignete Stelle ausgesucht und der Objektträger mit Klammern unverrückbar so auf dem Mikroskoptisch befestigt, daß die gewünschte Stelle des Präparates unter dem Fadenkreuz lag. Auf dem Mikroskoptisch war außerdem noch ein Kreuzschlitten befestigt, der dazu diente, die Goldblende in die richtige Lage zum Präparat zu bringen. Auf die Goldblende wurden in einigen Millimeter Entfernung von dem Loch einige Tupfen Marineleim warm aufgebracht, die das

./.

Präparat auf der Blende festhalten sollten. Der Marineleim durfte im kalten Zustand nicht klebrig sein, damit die Blende vorerst noch auf dem Präparat verschiebbar war, mußte aber durch gelindes Erwärmen genügend klebrig werden, um das Präparat auf der Blende zu fixieren. Mit Hilfe eines kleinen Scharniers wurde nun die Blende am Kreuzschlitten befestigt, wobei die mit Marineleim versehene Seite nach unten zu liegen kam. Das Scharnier hatte die Aufgabe, die Blende mit dem Kreuzschlitten so zu verbinden, daß sie bei links-rechts und vor-rückwärts Bewegung des Kreuzschlittens starr mitgeführt wurde, aber gegen den Mikroskopisch etwas beweglich blieb. Mit Hilfe des Kreuzschlittens wurde nun das Blendenloch über die gewünschte Stelle des Präparates gebracht und durch Andrücken mit einem erwärmten Gegenstand, wobei der Marineleim weich wurde, Blende und Präparat zusammengeklebt. Von dem Objektträger ließ sich nun das Präparat z.B. mit einer zwischengeschobenen Messerspitze leicht ablösen, wenn die zum Aufkleben verwendete Dextrinlösung die richtige Konsistenz hatte. Die Blende mit dem daran festhaftenden Präparat konnten nun von dem Halter am Kreuzschlitten entfernt werden.

Wir befestigten sodann die Goldblende samt Präparat mit etwas Klebwachs auf der Hinterblende eines gebräuchlichen Blendensystems von 0,5 mm Durchmesser in der gleichen Weise, wie man sonst an dieser Stelle das Präparat bei Aufnahmen mit dem Plattenapparat anzubringen pflegt. Es mußte nur darauf geachtet werden, daß der Röntgenstrahl freien Durchtritt durch die Goldblende hat, was im verdunkelten Raum trotz des geringen Durchmessers des Blendenloches mit Hilfe des Leuchtschirmes bequem kontrolliert werden konnte.

Um erträgliche Belichtungszeiten zu haben, machten wir die Aufnahmen mit nur 2 cm Abstand und erhielten dann in 20 Stunden mit ungefilterter Kupferstrahlung gut durchbelichtete Aufnahmen.

7213

- 7 -

Ergebnisse.

In der Abbildung 1 ist das Diagramm jener Stelle eines Sphärolithen in einer Probe von Igamid A wiedergegeben, die in der Mikrophotographie Abb. 2 durch einen Kreis gekennzeichnet ist. Die vom Rande der Goldblende erzeugten Interferenzringe sind angemerkt. Ebenso stammen die mehrfach zu sehenden Interferenzflecke vom Gold der Blende. Für die Untersuchung in Betracht kommen die drei inneren Interferenzen, von denen die schwache innerste ein β -Reflex zu dem zweitinnersten starken ist. Da die Interferenzen nicht durchgezogen sind, sondern nur sichelförmige Bogenstücke darstellen, liegt Orientierung vor. Daß diese nicht sehr exakt ist, beweist die relativ große Länge des Sichelbogens. Wenn man aber das Zustandekommen dieser Reflexe betrachtet, ist dies erklärlich. Es ist anzunehmen, daß in jeder einzelnen Nadel, aus welcher der Sphärolith besteht, die Orientierung streng exakt eingehalten ist. Würde nun unsere Blende auch nur streng parallel liegende Nadeln erfassen, so müßte die Orientierung ideal sein und die Reflexe sollten als Punkte erscheinen. In dem ausgeblendeten Flächenstück, welches wegen der Schwierigkeit der Justierung unter dem Mikroskop und wegen der sonst unerträglich langen Belichtungszeit nicht zu klein sein durfte, liegen die Nadeln schon in einem ziemlich großen Winkelbereich, daher sind schmalere Reflexe auch gar nicht zu erwarten.

Die beiden starken Reflexe sind azimuthal um 90° gegeneinander versetzt. Ihre Ausmessung ergibt, daß sie Netzebenenabständen von 4,37 und 3,77 \AA entsprechen. Das sind aber die gleichen Abstände, wie sie sich aus den beiden stärksten Interferenzringen auf gewöhnlichen Debye-Scherreraufnahmen von nichtorientiertem Igamid A ergeben und wie sie aus den beiden stärksten, auf dem Äquator liegenden Reflexen auf Diagrammen von gedehntem Igamid A bei Durchstrahlung senkrecht zur Dehnungsrichtung gefunden werden.

Abbildung 3 zeigt das Diagramm einer Stelle des gleichen Präparates, an welcher keine Sphärolithe zu finden sind, wie die Mikrophotographie Abbildung 4 zeigt. In diesem Diagramm erscheinen die fraglichen Interferenzen als durchgezogene Kreise; von einer Orientierung ist nicht zu bemerken. Die zugehörigen Netzebenenabstände ergeben sich zu 4,37 und 3,70 \AA ; bei der inneren Inter-

./.

photographie Abbildung 4 zeigt. In diesem Diagramm erscheinen die fraglichen Interferenzen als durchgezogene Kreise; von einer Orientierung ist nicht zu bemerken. Die zugehörigen Netzebenenabstände ergeben sich zu 4,37 und 3,70 Å; bei der inneren Inter-

./.

- 8 -

7214

ferenz stimmen sie also in beiden Aufnahmen überein, bei der äußeren ist ein kleiner Unterschied festzustellen, der aber innerhalb der Schwankungen liegt, wie sie für diesen Abstand häufig gefunden werden¹⁾.

Das gleiche Bild ergeben Aufnahmen von ausgeblendeten Teilen von Sphärolithen in Dünnschnitten von Igamid B (Abbildung 5). Auch hier sind die beiden in Frage kommenden Reflexe um 90° gegeneinander versetzt.

Zunächst ist festzustellen, daß wir kein Lauediagramm erhielten, daß wir es also nicht mit Einkristallen zu tun haben.

Die Bedeutung der beiden stärksten auch in unserem Diagramm auftretenden Interferenzen ist aus früheren Untersuchungen bekannt²⁾. Sie entsprechen der Entfernung der Polyamid-Zickzackketten voneinander in zwei Richtungen des Raumes; der größere Abstand gibt die Entfernung der Ketten in der Zickzackebene wieder, der kleinere die in der Richtung etwa senkrecht darauf. Aus der um 90° azimuthal versetzten Lage der Reflexe in unserer Aufnahme ist sofort zu schließen, daß die Molekülketten nicht längs der Achse, der den Sphärolithen aufbauenden Kristallnadeln angeordnet sein können, denn es müßten dann beide Interferenzen als Äquatorreflexe erscheinen, wie es senkrecht zur Dehnungsrichtung durchstrahlte gedehnte Polyamide zeigen. Es tritt aber, wenn wir unser Diagramm auf die Achse der Kristallnadeln beziehen, die in der Abbildung von oben nach unten verlaufend zu denken ist, nur der innere Reflex auf dem Äquator auf. Die zugehörige Netzebenenschar ist also parallel zur Nadelachse anzunehmen. Die äußere Interferenz liegt aber auf dem Meridian; die zugehörige Netzebenenschar muß demnach parallel zu einer Richtung senkrecht auf der Nadelachse liegen. Um diesen beiden Forderungen gerecht zu werden, wäre es nun am einfachsten, sich die Lage der Ketten so vorzustellen, daß der Beschauer von oben her auf sie sieht, daß sie infolgedessen in der Richtung des einfallenden Röntgen-

./.

1) vgl. Laborbericht 1554 von Dr. Brill.

2) Lab. Bericht Nr. 1554 von Dr. Brill, Seite 7.

strahles verlaufen. Es kam jedoch kein Grund dafür angegeben werden, warum bei jedem, der ja doch willkürlich geführten Dünnschnitte, die Ketten gerade senkrecht zur Schnittebene stehen sollen. Diese Anschauung ist also, weil zu eng, zu verwerfen. Ebenso ist es die zweite, etwas erweiterte Möglichkeit: daß nämlich die Moleküle mit der Ebene der Zickzack-Ketten senkrecht zu einer Ebene stehen, die durch die Kristallnadelachse und den Primärstrahl gelegt zu denken ist, in dieser Ebene aber im übrigen jede Lage einnehmen könnten. Diese Ebenen müßten aber alle senkrecht zum Beschauer stehen, was wieder als zu speziell abzulehnen ist. So bleibt nur die dritte Möglichkeit: die Molekülketten liegen in Flächen, die das Zentrum des Sphärolithen wie Zwiebelschalen umgeben und zwar derart, daß die Ebene der Zickzack-Kette in diesen Flächen liegt, während im übrigen jede Lage denkbar ist. Daß in dünnen Häutchen, die aus Lösungen von Igamid A in Ameisensäure durch Auftropfen auf Wasser hergestellt wurden, die Molekülketten die hier beschriebene Lage einnehmen, wurde schon früher durch Elektronenbeugungsaufnahmen ³⁾ bewiesen. Man darf sich nun diese Häutchen nicht etwa als den Kern des Sphärolithen in einem Stück umgehende vorstellen, vielmehr sind sie wahrscheinlich begrenzt durch die äußere Form jeder einzelnen Kristallnadel des Sphärolithen, also vielleicht besser gesagt nur Lamellen, aus denen sich die Kristallnadeln aufbauen und die senkrecht zu deren Achse liegen. Für diese Anschauung sprechen auch die mikroskopischen Bilder mancher Dünnschnitte, auf denen eine rhythmische Querstreifung der Sphärolithnadeln zu sehen ist. (Abb.6).

Wie die Aufnahme der Präparatstelle ohne Sphärolithe zeigt, auf der die Interferenzen über den ganzen Umfang gleichmäßig geschwächte Kreise darstellen, ist hier keinerlei Orientierung der Ordnungsbereiche vorhanden. Daß jedoch auch hier die Substanz nicht amorph ist, beweist das Auftreten von definierten Debye-Ringen, ja die Ordnungsbereiche sind, wie aus der guten Schärfe der Interferenzen zu ersehen ist, nicht einmal besonders klein; nur liegen sie wirr durcheinander, wie bei einem feinen Kristallpulver, während sie in den Sphärolithen in regelmäßiger Anord-

./.

3) Labor-Bericht, 1673 von Dr. Brill und Dr. Rieder.

nung nebeneinander liegen. Dies ist aber das Kennzeichen von Kristallen.

Nachdem nun die kristalline Natur der Sphärolithe festgestellt ist, bleibt noch nachzuweisen, daß sie aus Polyamid bestehen. Dazu ist folgendes zu sagen:

- 1) die Häufung der Sphärolithe in manchen Präparaten macht es schon unwahrscheinlich, daß sie aus monomeren oder sehr niedermolekularen Anteilen bestehen, weil sich dies sonst in extrem niederen K-Werten der Produkte ausdrücken müßte, schließt aber die Möglichkeit, daß es sich um andersartige Beimengungen handeln könnte, von vornherein aus.
- 2) Die Übereinstimmung der Röntgendiagramme vom Sphärolithen und von der sphärolithfreien Stelle hinsichtlich der meßbaren zwei Netzebenenabstände untereinander und mit anderen Aufnahmen von Igamid-Proben läßt mit großer Sicherheit darauf schließen, daß es sich in allen Fällen um die gleiche Substanz, also Igamid handelt.
- 3) Die Röntgendiagramme der monomeren Produkte, des sogenannten A-H-Salzes bzw. des ϵ -Caprolactams sind völlig verschieden von denen der entsprechenden polymeren (Abb. 7 und 8).
- 4) Wir haben den Dünnschnitt einer Igamid A-Probe 1/2 Stunde lang in destilliertem Wasser ausgekocht und finden nach dieser Behandlung die Sphärolithe unverändert wieder. Bei der großen Löslichkeit des A-H-Salzes in Wasser müßten sie verschwunden sein, wenn sie aus dem monomeren Produkt beständen.

Es kann also demnach keinem Zweifel unterliegen, daß die Sphärolithe aus kristallisiertem Polyamid bestehen.

Einige Veröffentlichungen der letzten Zeit über Feinstrahl-Elektronenbeugung ⁴⁾ lassen vielleicht die Vermutung aufkommen, daß diese elegante und einfache Methode, nach welcher im Elektronenmikroskop durch wenige Handgriffe aus dem elektronenoptischen Übersichtsbild eines Präparates ein beliebiger mikroskopisch kleiner Bezirk ausgeblendet und mittels Elektronenbeugung aufgenommen

./.

4) M.v.Ardenne, Z.f.Phys. 117, 515 (1941) und
M.v.Ardenne, E.Schiebold u. F.Günther, Z.f.Phys. 119, 352 (1942)

7217

- 11 -

werden kann, für eine Untersuchung, wie die hier mitgeteilte, viel geeigneter sei, als die Röntgenmethode. Nun erfordern aber Elektronenbeugungsaufnahmen infolge der beträchtlichen Absorption, welche die Elektronen beim Durchgang durch Festkörper erleiden, Präparate, die nicht dicker als $0,01 \mu$ sein dürfen. So dünne Schnitte sind jedoch nicht herstellbar. Andererseits verbietet sich der in der Elektronenmikroskopie übliche Weg, durch Ausfällen aus verdünnten Lösungen des Untersuchungsobjektes Häutchen von der erforderlich geringen Dicke herzustellen, in unserem Falle von selbst, da ja gerade die unter bestimmten Bedingungen beim Erstarren aus der Schmelze erhaltenen Gefügebestandteile untersucht werden sollen.

7218

Zusammenfassung

7218

Z u s a m m e n f a s s u n g .

Dünnschnitte von Spritzgußmassen aus Igamid A und B lassen unter dem Polarisationsmikroskop rundliche Einschlüsse erkennen, welche Doppelbrechung zeigen und den Eindruck von Sphärolithen machen. Da es für die Beurteilung der Festigkeitseigenschaften von solchen Spritzgußmassen von Bedeutung ist, sollte durch eine röntgenographische Untersuchung entschieden werden, ob diese Gebilde, wie auch andere Beobachtungen vermuten lassen, kristalliner Natur, also Sphärolithe sind, oder ob sie amorph sind und die beobachteten optischen Erscheinungen auf Spannungsdoppelbrechung zurückgeführt werden müssen.

Wenn die Vermutung, es handle sich um Sphärolithe, zutrifft, müßten Röntgenaufnahmen von ausgeblendeten, engbegrenzten Bereichen, in denen die den Sphärolithen bildenden Kristallnadeln annähernd parallel liegen, Textur anzeigen. Der Versuch, dessen Ausführung beschrieben wird, wird mit Blenden von 0,05 mm Durchmesser ausgeführt und ergab, daß die fraglichen Gebilde, wie vermutet Sphärolithe sind. Aufnahmen von anderen Stellen des gleichen Präparates, an welchen diese Einschlüsse nicht zu sehen sind, ergab zwar die gleichen Interferenzen, lassen aber keine Orientierung erkennen.

Die Sphärolithe bestehen aus Superpolyamiden und nicht etwa aus monomeren Produkten, die ganz andere Röntgendiagramme ergeben. Aus der Anordnung der Reflexe ergibt sich die Lage der Molekülketten mit ihrer Sackzackebene senkrecht zu den Radien der Sphärolithe. Wahrscheinlich hängt damit auch eine im Mikrobild mancher Dünnschnitte zu sehende rhythmische Querstreifung zusammen.

Herbst

Her

Die Arbeit wurde im Röntgenlaboratorium des Ammoniaklaboratoriums
Opau im November und Dezember 1942 ausgeführt.

7219