

NMR.-Spektrum: 510–440 mehrere Signale (9 aromatische Protonen); 399/s (1); 309/b (3); 158/t/f = 7 Hz (2); 130 + 123 + 120 + 109 + 100 + 96 (total 32); 77/s (3).

$C_{41}H_{50}O_3N_2$ (618,83) Ber. C 79,57 H 8,14% Gef. C 79,44 H 7,85%

SUMMARY

The synthesis of racemic *all-trans*- ζ_1 - (I) and - ϵ -tocopherol (II) is described. Comparison with the corresponding natural specimens proved the *all-trans*-configuration of the side chain of ζ_1 - and ϵ -tocopherol isolated from wheat bran.

Chemische Forschungsabteilung der
F. HOFFMANN-LA ROCHE & Co. AG, Basel

282. Reaktionen der Salpetersäure mit aliphatischen Verbindungen

1. Mitteilung

Nitrierung von Cyclohexan

von G. Gut, H. Reich und A. Guyer

Herrn Professor Dr. TH. POSTERNAK zum 60. Geburtstag gewidmet

(30. VIII. 63)

Die Nitrierung von Cyclohexan mit Salpetersäure in flüssiger Phase wurde erstmals von MARKOVNIKOV¹⁾ durchgeführt. Er arbeitete nach dem KONOVALOV'schen Verfahren und konnte Nitrocyclohexan mit einer Ausbeute von 11–14% herstellen. NAMETKIN²⁾ gelang es, die Ausbeute an Nitrocyclohexan erheblich zu steigern. TITOV³⁾ vervollständigte in einer Reihe von Arbeiten das Reaktionsschema. Alle diese Untersuchungen besaßen aber eine rein theoretische Zielsetzung und waren nicht darauf ausgerichtet, als Grundlage technischer Verfahren zu dienen. Mit der Entwicklung der Superpolyamide wurden alsdann diesbezüglich eine Reihe von Patentschriften veröffentlicht, von denen aber nicht bekannt ist, wie weit sie eine industrielle Anwendung erlangten⁴⁾. Erwähnt sei noch die Arbeit von GRUNDMANN⁵⁾, der Nitrocyclohexan in kleintechnischem Maßstabe herstellte.

I. Einfluss der Reaktionsvariablen auf die Zusammensetzung der Endprodukte

Die Faktoren, die den Reaktionsablauf massgeblich beeinflussen, sind: Druck, Reaktionsdauer, Temperatur, Konzentration der Salpetersäure und molares Verhältnis von Salpetersäure zu Cyclohexan.

¹⁾ V. V. MARKOVNIKOV, Liebigs Ann. Chem. 302, 15 (1898).

²⁾ S. NAMETKIN, Ж 40, 184, 1570 (1907); 41, 145 (1908).

³⁾ A. I. TITOV, З. obšč. Chim. 23, 238 (1953).

⁴⁾ E. K. ELLINGBOE, DUPONT, US. P. 2 228 261 (1940); DEUTSCHE HYDRIERWERKE, Belg. P. 445 813 (1942); R. M. CAVANAUGH, DUPONT, US. P. 2 343 534 (1944); F. T. DOUMANI, UNION OIL CORP. OF CALIFORNIA, US. P. 2 459 690 (1949); H. WELZ, BAYER AG, D. BP. 842 042 (1952); J. B. O'HARA, OLIN MATHIESON CHEM. CORP., US. P. 2 789 136 (1957).

⁵⁾ C. GRUNDMANN, Angew. Chem. 62, 556 (1950).

1. *Druck*. Genaue Angaben über den Einfluss des Druckes bei Nitrierungs- und Oxydationsprozessen aliphatischer Verbindungen fehlen in der Literatur fast gänzlich. Es scheint aber, dass der Höhe des Druckes nur sekundäre Bedeutung zukommt. Nach GRUNDMANN⁵⁾ ist die Ausbeute an Nitroprodukten bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Cyclohexan unabhängig vom Nitrierungsdruck. Letzterer muss nur so hoch sein, dass die Reaktionspartner bei den herrschenden Temperaturen flüssig vorliegen. Auch bei der Oxydation von Cyclohexan mit Salpetersäure⁴⁾ wählt man den Druck z. B. nur so viel höher, als es der Summe der Dampfdrucke der Reaktionspartner entspricht, dass einer weiteren Druckerhöhung durch gegebenenfalls auftretende azeotrope Mehrstoffgemische noch Rechnung getragen wird.

Fig. 1 (Einfluss des Drucks auf Umsatz und Zusammensetzung des Reaktionsproduktes) zeigt, dass die Umsetzung von Cyclohexan mit Salpetersäure bei sonst gleichen Bedingungen stark druckabhängig ist. Eine Druckerhöhung von 3 auf 20 atü bewirkt eine Steigerung des Umsatzes um mehr als das Doppelte. Interessant ist dabei, dass pro Mol umgesetztes Cyclohexan durchschnittlich 2 Mol Salpetersäure verbraucht werden. Die prozentuale Zusammensetzung der Reaktionsprodukte ändert sich im wesentlichen nur zwischen 3 und 10 atü. Mit zunehmendem Druck scheint ein

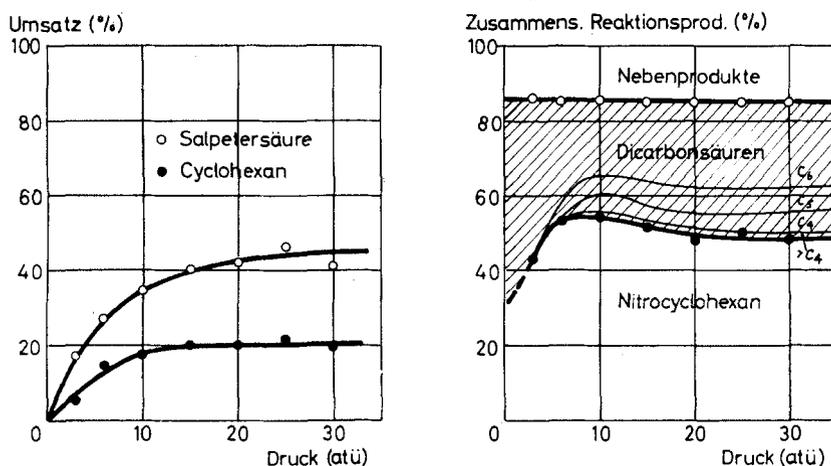


Fig. 1. Umsatz an Salpetersäure und Cyclohexan, sowie Zusammensetzung der Reaktionsprodukte in Abhängigkeit vom Druck

Temperatur: 120°C. Reaktionsdauer: 60 Min. Salpetersäure: 33-proz. Molverhältnis Cyclohexan/Salpetersäure = 1 : 1

gewisser Teil des Nitrocyclohexans abgebaut zu werden. Die Umsetzung wird somit durch Druck in nennenswerter Weise nur zwischen 0 und 10 atü beeinflusst. Das Arbeiten bei erhöhtem Druck bringt dabei primär eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit mit sich. Dies dürfte dadurch bedingt sein, dass mit steigendem Druck die Löslichkeit des Stickstoffdioxides im Reaktionsgemisch zunimmt. Wie aus Untersuchungen von ТИРОВ³⁾ hervorgeht und durch eigene Erfahrungen bestätigt werden konnte, ist die radikalartige, paramagnetische Molekel der monomeren Form des Stickstoffdioxides (NO_2) das wirksame Agens, das die Kettenreaktion, nach

welcher die Nitrierung des Cyclohexans abläuft, einleitet. Die Salpetersäure nimmt an der Reaktion nicht direkt teil, sondern dient nur als Quelle zur Bildung und Regenerierung von Stickstoffdioxid. Auf Grund dieser Überlegungen erscheint der durch Steigerung des Druckes festgestellte Reaktionsverlauf plausibel. Das Anstreben eines Grenzwertes im Umsatz mit steigendem Druck kann dahin interpretiert werden, dass infolge des vorhandenen Stickstoffmonoxides das Gleichgewicht:



nach rechts verschoben wird, was eine Reaktionsgeschwindigkeitsverminderung zur Folge hat.

2. *Reaktionsdauer.* Über den Einfluss der Reaktionsdauer auf Umsatz und Zusammensetzung der Produkte ist nur wenig bekannt. Zur diskontinuierlichen Nitrierung von Cyclohexan werden Reaktionszeiten von 0,3–10 Stunden vorgeschlagen. Bezüglich der auftretenden Oxydationsprodukte lassen sich ebenfalls keine eindeutigen Aussagen finden. Es ist aber anzunehmen, dass deren Anteil bei längerer Versuchsdauer grösser wird.

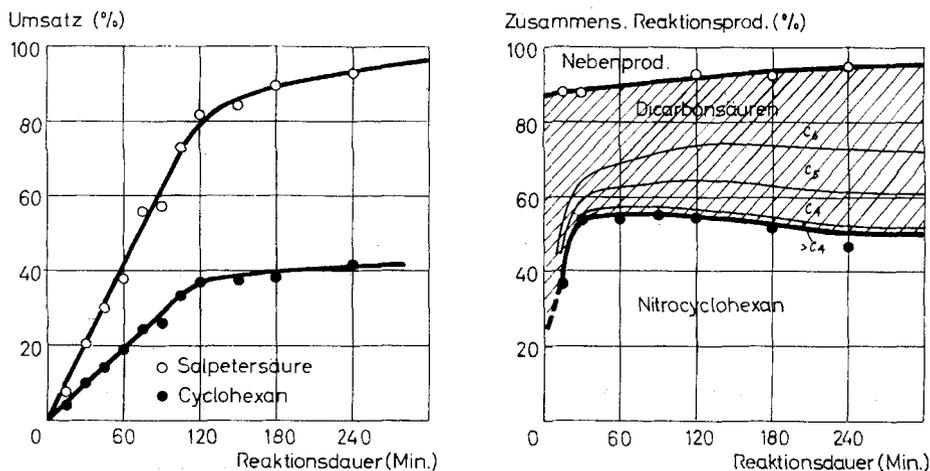


Fig. 2. Umsatz an Salpetersäure und Cyclohexan, sowie Zusammensetzung der flüssigen Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer

Temperatur: 120°. Druck: 15 atü. Salpetersäure: 33-proz. Molverhältnis Cyclohexan/Salpetersäure = 1 : 1

Wie aus Fig. 2 hervorgeht, nimmt die Ausbeute an Nitrocyclohexan mit steigender Reaktionsdauer zu, erreicht bei 75 Minuten ein Maximum und sinkt dann wieder langsam ab. Der Umsatz an Cyclohexan und Salpetersäure steigt bis zu einer Reaktionsdauer von 120 Minuten ungefähr linear an, wobei wiederum pro Mol Cyclohexan ungefähr die doppelte Anzahl Mole Salpetersäure verbraucht werden. Bei noch längeren Reaktionszeiten erhöht sich dagegen der Umsatz an Cyclohexan nicht mehr, sondern bleibt konstant auf ca. 40%. Die während dieser Zeit umgesetzte Salpetersäure wird zum weiteren Abbau der Nebenprodukte und des Nitrocyclohexans verbraucht. Die geringe Ausbeute an Nitrocyclohexan bei kurzer Versuchsdauer kann damit erklärt werden, dass die Reaktion anfänglich durch die Bildungsgeschwindigkeit

keit des Stickstoffdioxides kontrolliert wird, d.h. es ist eine bestimmte, minimale Konzentration an Stickstoffdioxid nötig, damit die Reaktion richtig beginnt. Wie sich aus dem linearen Anstieg der Umsatzkurve ergibt, verläuft die Reaktion anschliessend mit konstanter Geschwindigkeit, dies aber nur so lange, als die Konzentration der Salpetersäure genügend gross ist, um das verbrauchte Stickstoffdioxid ständig nachzuliefern. Die Tatsache, dass mit zunehmender Versuchsdauer der Anteil des Nitrocyclohexans und der Nebenprodukte (Cyclohexylnitrit, Cyclohexylnitrat, Dinitrocyclohexan, Nitrocyclohexen usw.) kleiner wird und sich gleichzeitig der Anteil der

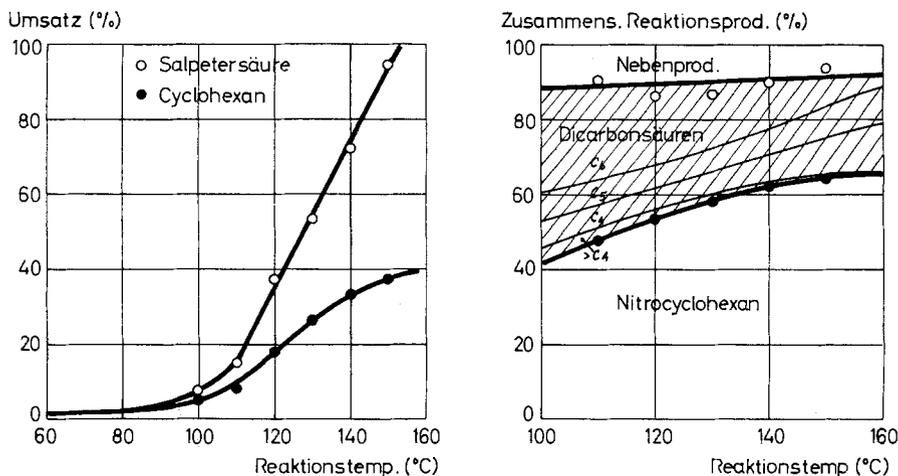


Fig. 3. Umsatz an Salpetersäure und Cyclohexan, sowie Zusammensetzung der flüssigen Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur

Reaktionsdauer: 60 Min. Salpetersäure: 33-proz. Druck: 15 atü. Molverhältnis Cyclohexan/Salpetersäure = 1 : 1

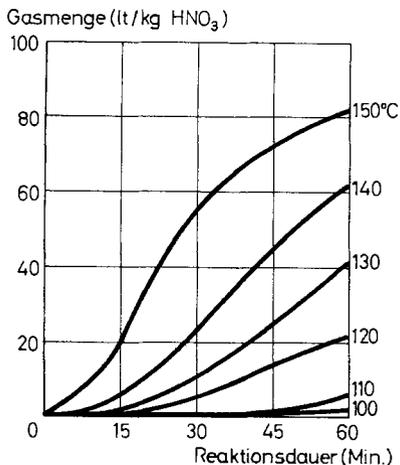


Fig. 4. Zeitlicher Verlauf der Gasentwicklung in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur
Salpetersäure: 33-proz. Druck: 15 atü. Molverhältnis Cyclohexan/Salpetersäure = 1 : 1

Dicarbonsäuren vergrössert, lässt den Schluss zu, dass diese Komponenten unter dem Einfluss der Salpetersäure in Dicarbonsäuren übergehen können, wobei durch Verlängerung der Reaktionsdauer der Anfall an niedrigmolekularen Dicarbonsäuren zunimmt. Ähnliche Verhältnisse ergeben sich auch beim Salpetersäure-Abbau von Ölsäure, worüber später noch berichtet werden soll.

3. *Temperatur.* Während unterhalb 100° praktisch keine Umsetzung stattfindet, steigt der Umsatz an Salpetersäure oberhalb 100° praktisch linear an (Fig. 3). Die Ausbeute an Nitrocyclohexan nimmt mit steigender Temperatur zu. Auffallend ist die starke Abnahme der Anteile an Adipinsäure im Endprodukt, während die prozentualen Gehalte an Glutar- und Bernsteinsäure praktisch über den ganzen Temperaturbereich gleich gross bleiben. Erwähnenswert ist noch das Vorhandensein von Malon- und Oxalsäure bei niedrigen Temperaturen, was darauf hindeutet, dass diese Verbindungen erst bei drastischeren Bedingungen abgebaut werden. Der Reaktionsablauf lässt sich anhand der entwickelten Gasmenge sehr gut verfolgen (Fig. 4). Während bei 80° überhaupt kein Gas entstand, setzte die Gasentwicklung anschliessend mit steigender Temperatur immer früher und heftiger ein und erreichte höhere Endwerte. Die Erhöhung der Temperatur bringt neben der Beschleunigung des Reaktionsablaufes zudem eine Änderung in der Reaktionsrichtung, indem bei praktisch totalem Verbrauch der Salpetersäure der Anteil des Nitrocyclohexans im Endprodukt erheblich zunimmt.

4. *Salpetersäurekonzentration und molares Verhältnis von Salpetersäure zu Cyclohexan.* Das Arbeiten mit Salpetersäure höherer Konzentration bei gleichem molarem Verhältnis von Salpetersäure zu Cyclohexan wirkt sich in erster Linie als Reaktionsbeschleunigung aus, wie dies auch in gewissen Grenzen für Druck und Temperatur der Fall ist. Die Anteile an Oxydationsprodukten nehmen mit steigender Konzentration der Ausgangssäure wohl etwas zu (s. Fig. 5), doch darf nicht ausser acht gelassen werden, dass mit der höherkonzentrierten Salpetersäure ein erheblich grösserer Teil des

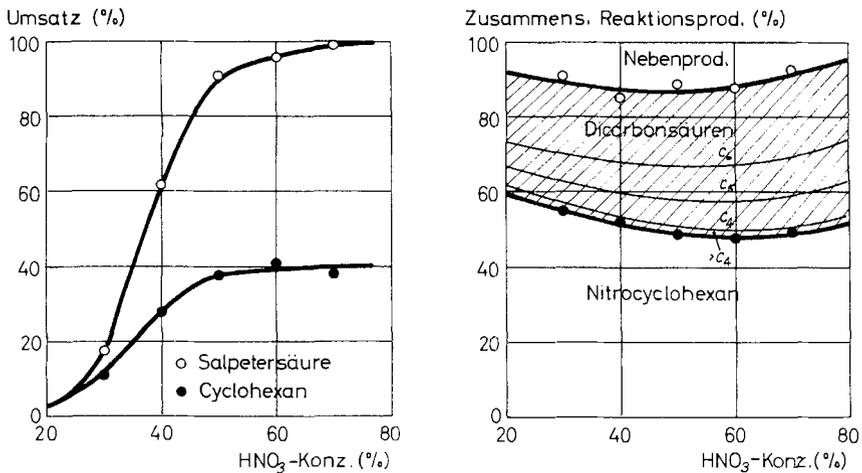


Fig. 5. Umsatz an Salpetersäure und Cyclohexan, sowie Zusammensetzung der Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von der Salpetersäurekonzentration

Temperatur: 120° . Reaktionsdauer: 60 Min. Druck: 15 atü. Molverhältnis Salpetersäure/Cyclohexan = 1 : 1

Eduktes umgesetzt wird. Ein stichhaltiger Vergleich bezüglich Ausbeute könnte somit nur bei gleichen Umsätzen erfolgen.

Neben der Anfangskonzentration der Salpetersäure wirkt sich vor allem deren molares Verhältnis zum Ausgangskohlenwasserstoff bezüglich Reaktionsablauf aus. Nicht nur durch höhere Konzentration kann die Reaktion beschleunigt werden, sondern auch durch Veränderung der Mengenverhältnisse. Wird z.B. bei gleicher Konzentration das Volumen der Säurephase vergrößert, so sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit; eine Vergrößerung des Volumens der Kohlenwasserstoffphase hingegen beschleunigt die Nitrierungsreaktion (Fig. 6 und 7). Daraus ergibt sich, dass die Nitrie-

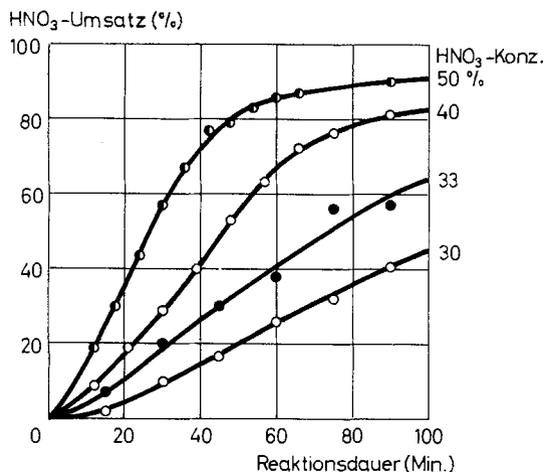


Fig. 6. Salpetersäureumsatz in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer für verschiedene Salpetersäurekonzentrationen

Temperatur: 125°. Druck: 15 atü. Molverhältnis Salpetersäure/Cyclohexan = 1 : 1

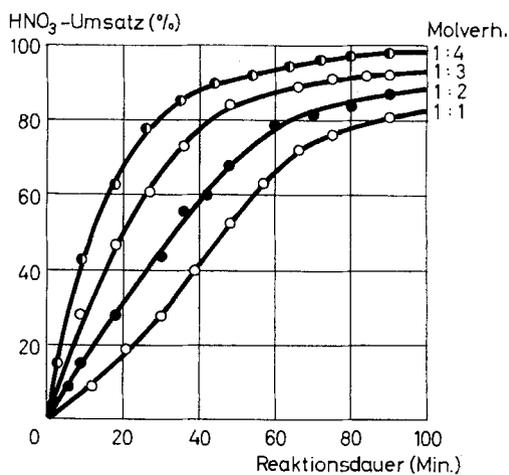


Fig. 7. Salpetersäureumsatz in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer für verschiedene Molverhältnisse Salpetersäure/Cyclohexan

Temperatur: 125°. Druck: 15 atü. Salpetersäurekonzentration: 40%

Analyse ihrer Methylester. Andererseits wurde eine Probe dieser Festprodukte in Wasser gelöst und mit Lauge titriert. Durch Differenzbildung ergab sich der Anteil der nicht umgesetzten Salpetersäure.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die Umsetzung von Cyclohexan mit Salpetersäure im heterogenen, flüssigen System bei erhöhtem Druck studiert. Die Anwendung eines Druckes von ca. 10 atü ist einerseits nötig, um die Reaktionskomponenten flüssig zu halten; andererseits ergibt sie bis zu einem gewissen Grad eine Reaktionsbeschleunigung. Reaktionsdauer, Reaktionstemperatur sowie Salpetersäurekonzentration und molares Verhältnis von Salpetersäure zu Cyclohexan stehen in Wechselwirkung zueinander. Während mit zunehmender Reaktionsdauer Nitrocyclohexan abgebaut wird, begünstigt eine Temperaturerhöhung die Bildung dieser Verbindung. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist u. a. direkt proportional zur Salpetersäurekonzentration und indirekt proportional zum Volumen der wässrigen Phase.

Technisch-Chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

283. Zur Kenntnis der Hexaalkylbenzole

4. Mitteilung

Über Dienaddukte des Hexaäthylidencyclohexans

von **H. Hopff** und **G. Kormany**

Herrn Professor Dr. TH. POSTERNAK zum 60. Geburtstag gewidmet

(31. VIII. 63)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ wurde über die Bildung eines neuen Kohlenwasserstoffes $C_{18}H_{24}$ berichtet, dem nach seinen Reaktionen und dem Kernresonanzspektrum die Struktur eines Hexaäthylidencyclohexans (Hexamethylradialen²⁾) zukommt. Diese Struktur zeigt drei konjugierte Doppelbindungssysteme, so dass sie mit Philodienen Additionsprodukte geben müsste. Unsere diesbezüglichen Versuche ergaben seinerzeit aber neben unverändertem Ausgangsmaterial nur undefinierbare Harze. Vermutlich ist dies auf die drastischen Versuchsbedingungen (20stündiges Kochen in Xylol) zurückzuführen.

Führt man die Umsetzung von Hexaäthylidencyclohexan mit Philodienen in niedrig siedenden Lösungsmitteln wie Äther, Tetrahydrofuran oder Benzol durch, so erhält man mit ausgezeichneter Ausbeute die entsprechenden Dienaddukte. Wir haben die Addition von Maleinsäureanhydrid, Tetracyanäthylen, *p*-Benzochinon, 1,4-Naphtochinon und Acetylendicarbonsäure näher untersucht. Auf die Reaktion des Hexaäthylidencyclohexans mit Tetracyanäthylen hat uns A. S. BAILEY³⁾ freundlicherweise aufmerksam gemacht. Die Dienaddukte bilden sich sehr leicht; es genügt,

¹⁾ H. HOPFF & A. K. WICK, *Helv.* **44**, 380 (1961).

²⁾ E. WELTIN, F. GERSON, J. N. MURELL & E. HEILBRONNER, *Helv.* **44**, 1400 (1961).

³⁾ The DYSON PERRINS Laboratory, University of Oxford.