

Studien über die Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Cyclohexanon und Tetrahydrofuran.

Von

H. Schmid und A. Maschka.

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien.
(Eingelangt am 10. Sept. 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Okt. 1948.)

Die Herstellung von Adipinsäure und Bernsteinsäure aus Salpetersäure und Cyclohexanon¹ bzw. Tetrahydrofuran² ist von besonderem technischen Interesse, da diese Säuren Ausgangsprodukte für die Herstellung der Polyamidfasern sind.

Orientierende Versuche über die Einwirkung der Salpetersäure auf Cyclohexanon und Tetrahydrofuran gaben folgendes Bild über den Reaktionsverlauf:

Für die Adipinsäurebildung aus Cyclohexanon und Salpetersäure bzw. Salpetersäure-Salpetrigsäurelösung ist eine Mindesttemp. von 55° C erforderlich. Der Umsatz mit Cyclohexanon (1 Mol pro Liter) verläuft ab 6 n Salpetersäure stürmisch; 1,5 n Salpetersäure ist praktisch wirkungslos. Salpetrige Säure, die von 0,01 bis 0,2 Mole pro Liter Lösung variiert wurde, erhöht die Reaktionsfähigkeit der Salpetersäure. Salpetrige Säure ohne Salpetersäure hat keinen merklichen Einfluß.

Der Umsatz von Tetrahydrofuran (Konzentration 0,43 Mole pro Liter) mit 10 n Salpetersäure, die 0,01 Mol salpetrige Säure enthält, läuft auch bei Kühlung auf 8° C sofort an. 10 n Salpetersäure, die mit Aminosulfosäure zur Zerstörung der salpetrigen Säure versetzt wurde, war hingegen nach 1½-stündigem Erhitzen auf 50° C praktisch wirkungslos.

¹ E. Looft, Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 1545 (1894). — J. Wislicenus und H. Mager, Liebigs Ann. Chem. **275**, 362 (1893). — Amer. P. Dow Chemical Co., übertragen von R. P. Perkins und A. J. Dietzler 1960211 vom 3. 11. 1932. — Vgl. auch R. Asmus, Organische Synthesen, S. 17. Braunschweig: Verlag Vieweg. 1937.

² It. P. I. G. Farbenindustrie A. G. 388682 vom 5. 12. 1940; Belg. P. I. G. Farbenindustrie A. G. 444240 vom 22. 1. 1942.

Diese Vorversuche zeigen, daß für die Oxydation des Cyclohexanons und Tetrahydrofurans durch Salpetersäure das Zusammenwirken von Salpetersäure und Salpetrigsäure erforderlich ist und legen den Schluß nahe, daß Stickstofftetroxyd ($\text{HNO}_2 + \text{HNO}_3 = \text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$) bzw. Stickstoffdioxyd eine entscheidende Rolle beim Mechanismus dieser Reaktionen spielt.

Tatsächlich haben wir auch gefunden, daß Stickstofftetroxyd mit Cyclohexanon bzw. Tetrahydrofuran in organischen Lösungsmitteln, wie Paraffinöl oder Tetrachlorkohlenstoff, zu Adipinsäure bzw. Bernsteinsäure reagiert. Diese Reaktionen sind Gegenstand nachfolgender Untersuchungen.

1. Reaktion zwischen Stickstofftetroxyd und Cyclohexanon in Tetrachlorkohlenstofflösung.

Die Reaktion von flüssigem Stickstofftetroxyd mit reinem oder in Paraffinöl gelöstem Cyclohexanon ist so heftig, daß die Temperatur (Zimmertemperatur) nicht konstant gehalten werden kann. Der Umsatz von gasförmigem Stickstofftetroxyd mit Cyclohexanon in Paraffinöl oder in Tetrachlorkohlenstoff verläuft hingegen bei Zimmertemperatur so gemäßigt, daß die Reaktion unter isothermen Bedingungen leicht studiert werden kann. Oberhalb etwa 70° C verlaufen auch die Reaktionen in diesen Medien stürmisch, mitunter explosiv.

Die Versuche zur Aufklärung der Stöchiometrie wurden zur Ausschaltung aller Undichtigkeiten in einem vollkommen hahn- und schlifflosen Reaktionsgefäß vorgenommen. Es war mit einer Reihe von Zerbrechventilen versehen, die nach dem Gebrauch abgeschmolzen wurden.

Das evakuierte Reaktionsgefäß wurde mit gasförmigem Stickstofftetroxyd (und -dioxyd) gefüllt, der Druck mittels eines Quarzmanometers von *Bodenstein* gemessen. Aus Druck, Temperatur, Volumen und Dissoziationskonstante des Stickstofftetroxydes errechnet sich die Menge von Stickstofftetroxyd und -dioxyd. Nach Beschickung des Reaktionsgefäßes mit in Tetrachlorkohlenstoff gelöstem Cyclohexanon orientierte man sich über den Fortgang der Reaktion durch Verfolgung des Gasdruckes. Die Analyse erfolgte nach Beendigung der Reaktion. Zunächst wurde die Zusammensetzung des über der Lösung befindlichen Gases bestimmt. Zu diesem Zwecke wurde mittels eines evakuierten Kolbens bestimmten Volumens eine Gasprobe aus dem Reaktionsgefäß entnommen. Die Messung des Anfangs- und Enddruckes im Kolben geschah mit Hilfe des *Bodenstein*-Quarzmanometers. Aus der Gasprobe wurden die Stickoxyde³ und das Kohlendioxyd durch Zugabe von Kalilauge absorbiert; der Druck wurde nachher neuerdings gemessen. Das Restgas bestand nahezu aus reinem Stickstoff; Stickoxydul war nur in untergeordnetem Maße vorhanden. In der Kalilauge erfolgte die Bestimmung des Gesamtstickstoffes nach *Devarda* und die des Nitritstickstoffes nach *Lunge*. Die noch im Reaktionsgefäß verbliebenen Stickoxyde wurden

³ Da Stickstofftetroxyd bzw. -dioxyd immer in großem Überschuß angewendet wurde, wurde Stickoxyd in Form von Stickstofftrioxyd absorbiert.

durch drei mit Kalilauge beschickte Waschflaschen gesaugt und der Gesamt- und Nitritstickstoff in diesen Absorptionsgefäßen bestimmt. Von der Reinheit der filtrierten und mit Äther gewaschenen Adipinsäure überzeugte man sich durch die Schmelzpunktbestimmung. Sowohl der Tetrachlorkohlenstoff als auch der Waschäther wurden abgedunstet, die Rückstände in verd. Alkohol gelöst und diese Lösungen auf nicht umgesetztes Cyclohexanon und auf Adipinsäure untersucht. Die Bestimmung von Cyclohexanon, Adipinsäure und anderen organischen Säuren nebeneinander erfolgte durch Oximierung des Cyclohexanons in alkohol. Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat. Die dadurch in Freiheit gesetzte Salzsäure wurde ebenso wie die Adipinsäure potentiometrisch mit Kalilauge unter Verwendung einer Kalomel-Glaselektrode titriert.

Von den Versuchsergebnissen ist ein Beispiel in Tabelle I angeführt.

Tabelle I.

	Temperatur 20,5° C Versuchsdauer 17 Stunden
Ausgangsprodukte:	
CCl ₄ ccm	200
C ₆ H ₁₀ O..... Mole	0,0912
N ₂ O ₄ ⁴ „	0,2397
Endprodukte:	
N ₂ O ₄ ⁵ „	0,1233
NO ⁶ „	0,0233
N ₂ O..... „	0,0021
N ₂ „	0,0975
C ₆ H ₁₀ O ₄ „	0,0698
Ausbeute an C ₆ H ₁₀ O ₄ Procente	76,8
Carbonsäuren, außer C ₆ H ₁₀ O ₄ Äquivalente	0,046
Stickstoffhaltige Gase:	
N ₂ O ₄ ⁴ Procente	5,7
NO..... „	3,1
N ₂ O..... „	1,9
N ₂ „	89,3
Stickstoffbilanz..... „	— 2,2
Sauerstoffbilanz..... „	— 15,2 ⁷
Kohlenstoffbilanz..... „	— 15,1 ⁷

Es ist daraus ersichtlich, daß die stickstoffhaltigen Gase, die bei der Reaktion gebildet werden, nahezu nur aus Stickstoff bestehen;

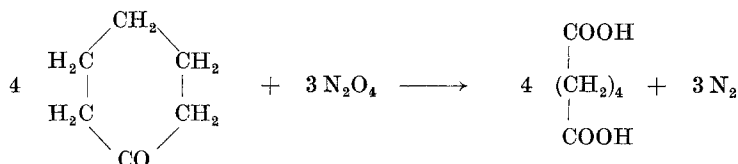
$$^4 \text{ Analytische Menge} = [\text{N}_2\text{O}_4] + \frac{[\text{NO}_2]}{2}.$$

⁵ Analytische Menge = $[\text{N}_2\text{O}_4] + \frac{[\text{NO}_2]}{2} + \frac{[\text{N}_2\text{O}_3]}{2}$; die eckig geklammerten Symbole bedeuten hier die wirklichen Mengen in Molen.

$$^6 \text{ Analytische Menge} = [\text{NO}] + [\text{N}_2\text{O}_3].$$

⁷ Der Fehlbetrag an Sauerstoff und Kohlenstoff ist offenbar darauf zurückzuführen, daß neben Adipinsäure vorwiegend Kohlendioxyd entsteht. S. die Tetrahydrofuranversuche, bei denen Kohlendioxyd bestimmt wurde.

Stickoxyd und Stickoxydul treten gegenüber Stickstoff gänzlich zurück. Die Stöchiometrie der Adipinsäurebildung aus Cyclohexanon und Stickstofftetroxyd läßt sich daher durch die Gleichung



darstellen.

2. Reaktion zwischen Stickstofftetroxyd und Tetrahydrofuran in Tetrachlorkohlenstofflösung.

Der Umsatz verläuft unter den gleichen Bedingungen wesentlich langsamer als die Cyclohexanonreaktion. Orientierende Versuche ergaben, daß bei dieser Reaktion das Stickstofftetroxyd vorwiegend in Stickoxyd übergeht. Um ein Platzen der Glasgefäße zu vermeiden, wurden kleine Mengen Tetrahydrofuran, gelöst in Tetrachlorkohlenstoff (0,07 bis 0,11 Mole Tetrahydrofuran auf 200 ccm Tetrachlorkohlenstoff), in große, mit Stickstofftetroxyd gefüllte Glasballons (Rauminhalt 5,5 bis 7 l) eingebracht. Das Reaktionsgefäß war so wie beim Cyclohexanonumsatz hahn- und schlifflos. Die Versuchsdauer wurde bis auf 26 Tage ausgedehnt. Von einer Schüttelung dieser großen Reaktionskolben wurde abgesehen. Das von der I. G. Farbenindustrie A. G. bezogene Tetrahydrofuran wurde über Kalziumoxyd destilliert und die zwischen 64 und 65° C übergehende Fraktion verwendet. Die Versuchsmethodik wird im nachfolgenden nur so weit beschrieben, als sie sich von der beim Cyclohexanon angewendeten unterscheidet. Der evakuierte Reaktionskolben wurde mit flüssigem Stickstofftetroxyd beschickt, die Menge desselben durch Differenzwägung des Vorratsgefäßes bestimmt. Hierauf folgte die Füllung des Reaktionsgefäßes mit in Tetrachlorkohlenstoff gelöstem Tetrahydrofuran. Das Restgas, das nach Absorption der diversen Stickoxyde und des Kohlendioxyds durch Kalilauge übrigblieb, wurde in folgender Weise analysiert: Zunächst wurde bei — 65° C der Tetrachlorkohlenstoffdampf und der Wasserdampf kondensiert. Die Bestimmung von Stickoxyd und Stickoxydul erfolgte durch Kondensation bei — 180° C, Stickoxyd wurde mit Kaliumpermanganat titriert. Die Kalilauge, die zur Absorption der höheren Stickoxyde und des Kohlendioxyds der Gasprobe zugeführt wurde, wurde mit Bariumchloridlösung versetzt und das entstandene Bariumkarbonat abfiltriert. Nach Versetzen des Bariumkarbonats mit Salzsäure wurde das Kohlendioxyd im Kaliapparat aufgefangen und gravimetrisch bestimmt.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle II zusammengefaßt.

Die unter den beschriebenen Versuchsbedingungen erzielten Ausbeuten an Bernsteinsäure liegen zwischen 85% und 88%. Die erhaltenen Produkte zeigen ohne jede Reinigung Schmelzpunkte von 181 bis 183° C. Die Ausbeute bei 7 Tagen Versuchsdauer ist praktisch die gleiche wie bei 14 Tagen. Auf Grund der aufgefundenen Kohlendioxydmengen läßt sich schließen, daß der größte Teil des nicht zu Bernsteinsäure

Tabelle 2.

	Temperatur in °C			
	20	35	20	35
	Versuchsdauer in			
	15	15	7	7
	Tagen			
Ausgangsprodukte:				
$C_4H_8O^8$ Mole	0,1142	0,0886	0,0800	0,0575
$N_2O_4^9$ „	0,4033	0,3147	0,2877	0,2087
Endprodukte:				
$N_2O_4^{10}$ „	0,1520	0,0993	0,1028	0,0617
NO^{11} „	0,3506	0,2966	0,2554	0,2159
N_2O „	0,0081	0,0093	0,0093	0,0052
N_2 „	0,0462	0,0423	0,0642	0,0347
CO_2 „		0,0426	0,0327	0,0448
$C_4H_6O_4$ „	0,1005	0,0754	0,0704	0,0501
Ausbeute an $C_4H_6O_4$ Prozente	88	85	88,0	87,0
Stickstoffhaltige Gase:				
$N_2O_4^{10}$ „	27,3	22,2	24,1	19,4
NO^9 „	63,0	66,3	59,9	68,0
N_2O „	1,4	2,0	1,0	1,6
N_2 „	8,3	9,5	15,0	11,0
Stickstoffbilanz..... „	—5,4	—4,9	+5,7	+0,4
Sauerstoffbilanz..... „		—7,3	—11,2	—9,4
Kohlenstoffbilanz..... „		—2,9	—1,8	+6,6

umgesetzten Tetrahydrofurans zu Kohlendioxyd oxydiert wurde. Dafür spricht auch der Umstand, daß der in Tetrachlorkohlenstoff aufgefundene Reaktionsrückstand¹² sehr gering ist. Die Zusammensetzung der stickstoffhaltigen Gase am Ende der Versuche zeigt keine deutliche Abhängigkeit von Versuchsdauer und Versuchstemperatur. Die mittlere Zusammensetzung der stickstoffhaltigen Endgase ist etwa:

$$23\% N_2O_4, \quad 64,5\% NO, \quad 11\% N_2, \quad 1,5\% N_2O.$$

Unter Ausschluß des unverbrauchten Stickstofftetroxyds ist die prozentische Zusammensetzung der stickstoffhaltigen Gase:

$$84\% NO, \quad 14\% N_2, \quad 2\% N_2O.$$

Zum Unterschied vom Cyclohexanon-Salpetersäureumsatz kann für

⁸ Bei allen Versuchen 0,42 Mole C_4H_8O pro Liter CCl_4 .

⁹ S. Anm. 4 der Tabelle I.

¹⁰ S. Anm. 5 der Tabelle I.

¹¹ S. Anm. 6 der Tabelle I.

¹² Die potentiometrische Titration dieses in 10%igem, wäßrigem Alkohol aufgeschlammten Rückstandes ergab geringe Mengen an starken Säuren.

die Reaktion zwischen Tetrahydrofuran und Salpetersäure keine einfache stöchiometrische Gleichung angegeben werden.

Bei den in Tabelle 3 angegebenen Versuchen wurde die Versuchsdauer verkürzt; sie lag zwischen 24 und 75 Stunden. Die Resultate wurden zum größten Teil auf gleichem Wege erhalten wie die der bereits besprochenen Versuche. Nur wurde die genauere Kohlendioxydbestimmung mit Hilfe von Aminosulfosäure¹⁷ in Anwendung gebracht. Die Analysen bei dieser Versuchsreihe wurden noch in der Weise ausgedehnt, daß der Rückstand beim Verdampfen des Tetrachlorkohlenstoffs und das Wasser, mit dem die Bernsteinsäure gewaschen wurde, sowohl der potentiometrischen Titration als auch der Gesamtstickstoffbestimmung unterzogen wurden.

Tabelle 3.

	Temperatur in °C				
	20	20	35	35	35
	Versuchsdauer in				
	75	72	45	47	24
	Stunden				
Ausgangsprodukte:					
$C_4H_8O^{13}$ Mole	0,1306	0,0959	0,1146	0,1140	0,0967
$N_2O_4^{14}$ „	0,4592	0,3374	0,4042	0,4022	0,3403
Endprodukte:					
$N_2O_4^{15}$ „	0,1717	0,1252	0,1386	0,1337	0,1245
NO^{16} „	0,3977	0,3109	0,3730	0,3571	0,3015
N_2O „	0,0181	0,0071	0,0124	0,0115	0,0068
N_2 „	0,0697	0,0456	0,0524	0,0615	0,0407
CO_2 „	0,0542	0,0477	0,0598	0,0529	—
HNO_3 „	0,0261	0,0814	0,0238	0,0255	0,0299
$C_4H_6O_4$ „	0,1074	0,0793	0,0924	0,0942	0,0778
Ausbeute an $C_4H_6O_4$ Procente	82,3	82,6	80,7	82,3	80,4
Stickstoffhaltige Gase:					
N_2O^{15} „	26,1	25,8	24,1	23,7	26,3
NO^{14} „	60,5	63,5	64,6	63,4	63,7
N_2O „	2,8	1,4	2,2	2,0	1,4
N_2 „	10,6	9,3	9,1	10,9	8,6
Stickstoffbilanz „	+ 2,7	+ 0,5	— 0,6	— 1,0	— 0,8
Sauerstoffbilanz „	— 7,8	— 7,4	— 8,7	— 10,4	
Kohlenstoffbilanz „	— 7,4	— 4,9	— 6,3	— 5,8	

¹³ Bei allen Versuchen 0,42 Mole C_4H_8O pro Liter CCl_4 .

¹⁴ S. Anm. 4 der Tabelle 1.

¹⁵ S. Anm. 5 der Tabelle 1.

¹⁶ S. Anm. 6 der Tabelle 1.

¹⁷ A. Maschka und H. Frauenschill, Österr. Chemiker-Ztg. **49**, 128 (1948).

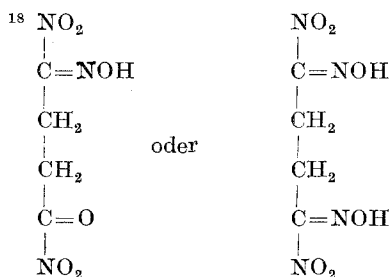
Beim Vergleich mit den Resultaten der Tabelle 2 zeigt sich, daß hier die Ausbeuten an Bernsteinsäure etwas tiefer liegen (80 bis 82%). Da sich die beiden Versuchsreihen nur durch die Versuchsdauer voneinander unterscheiden, sind die geringeren Ausbeuten offenbar der kürzeren Reaktionszeit zuzuschreiben. Bei 35° C fällt nach einer Reaktionszeit von etwa 20 Stunden Bernsteinsäure aus, bei 20° C erst nach der doppelten Zeit. Außer der Geschwindigkeitserhöhung ist kein merklicher Einfluß der Temperatur deutlich erkennbar. Bei einem Versuche wurde probe-weise Bernsteinsäure zu Beginn zugegeben, um festzustellen, ob dadurch ein vorzeitiges Ausfallen von Bernsteinsäure herbeigeführt wird. Das Ergebnis war negativ. Es treten also keine Übersättigungserscheinungen auf. Bernsteinsäure ist in Tetrachlorkohlenstoff praktisch unlöslich. Die blaugrüne Färbung der Tetrachlorkohlenstofflösung durch Stickstofftrioxyd (gemischt mit Stickstoffdioxyd) *vor* Ausscheidung der Bernsteinsäure zeigt, daß Stickstoffdioxyd bzw. -tetroxyd reagiert hat, ohne zunächst Bernsteinsäure zu bilden, daß also eine größere Menge eines in Tetrachlorkohlenstoff löslichen Zwischenproduktes gebildet wurde. Einen Hinweis auf die Natur dieses Zwischenproduktes erhielten wir durch Behandlung der Tetrachlorkohlenstofflösung mit Kaliumhydroxyd. Es entstand dabei eine rote Substanz, die offenbar das Salz einer Nitrolsäure¹⁸ ist.

Als Zerfallsprodukte der Nitrolsäuren treten Stickoxyd, Stickstoff, Stickoxydul,¹⁹ also gerade diejenigen Gase auf, die bei der Einwirkung des Stickstofftetroxyds auf Tetrahydrofuran entstehen. Die Nitrolsäure gibt beim Zerfall die entsprechende Karbonsäure.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Reaktion von Stickstofftetroxyd mit Cyclohexanon und mit Tetrahydrofuran unter solchen Bedingungen studiert, daß die Reaktionen bei Zimmertemperatur isotherm ablaufen.

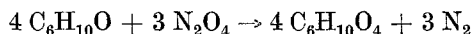
2. Unter diesen Bedingungen reagiert Cyclohexanon mit Stickstofftetroxyd in Tetrachlorkohlenstofflösung vorwiegend zu Adipinsäure;



¹⁹ V. Meyer, Liebigs Ann. Chem. 175, 104 (1875).

das dabei entwickelte Gas ist (bis auf ein paar Prozente Stickoxyd und Stickoxydul) Stickstoff.

Die Stöchiometrie der Adipinsäurebildung wird durch die Gleichung



wiedergegeben.

3. Tetrahydrofuran reagiert mit Stickstofftetroxyd in Tetrachlorkohlenstoff bei Zimmertemperatur bis zu 88% zu Bernsteinsäure, in untergeordnetem Maße zu Kohlendioxyd. Zum Unterschied vom Cyclohexanonumsatz ist bei dieser Reaktion die Stickoxydmenge um ein Mehrfaches größer als die Stickstoffmenge. Als Zwischenprodukt tritt eine Nitrolsäure auf, die beim Zerfall Bernsteinsäure gibt.