



KAISERLICHES



PATENTAMT.

PATENTSCHRIFT

— № 294755 —

KLASSE 12^o. GRUPPE 3.

AUSGEBEN DEN 20. OKTOBER 1916.

DR. HUGO KRAUSE IN DRESDEN.

Verfahren zur Darstellung von Nitromethan und seinen Homologen.

Patentiert im Deutschen Reiche vom 1. Dezember 1915 ab.

Das Verfahren bezweckt, eine verhältnismäßig wohlfeile und technisch leicht durchführbare Darstellungsweise von Nitromethan und seinen Homologen zu ermöglichen, Körper, die als wertvolles Ausgangsmaterial für andere chemische Verbindungen, besonders für aliphatische Amine, dienen können. Die Methode beruht auf der unter geeigneten Bedingungen erfolgenden Einwirkung von annähernd äquivalenten Mengen salpetriger Salze auf alkylschwefelsaure Salze. Dieses Prinzip des Verfahrens ist insofern nicht neu, als für den Sonderfall der Einwirkung von Natriumnitrit auf äthylschwefelsaures Kalium bereits aus dem Jahre 1878 eine Veröffentlichung von Lauterbach vorliegt (Berichte d. Deutschen chem. Gesellschaft, Bd. 11, S. 1225). Dieser hat bei der trocknen Destillation eines Gemisches der genannten Salze unter den Reaktionsprodukten auch Nitroäthan aufgefunden, gibt aber als Ausbeuten bei in verschiedener Weise ausgeführten Versuchen nur Mengen bis 6 Prozent der Theorie an Nitroäthan an. Ferner haben im Jahre 1907 Prafulla Chandra Rây und Pañchanan Neogi (Proceedings of the Chemical Society London, Bd. 22, S. 259) eine allgemeine Untersuchung über die Einwirkung von Alkali- und Erdalkalinitriten auf verschiedene Salze der Äthylschwefelsäure veröffentlicht. Sie beobachteten neben den bekannten Reaktionsprodukten auch die Bildung kleiner Mengen von Nitrobutan. Versuche zur Darstellung anderer Nitroparaffine auf der Grundlage des genannten Verfahrens scheinen nicht gemacht worden zu sein. Indessen konnte das Verfahren auch für die Darstellung

des Nitroäthans kein praktisches Interesse beanspruchen, wenn es nicht gelang, die Ausbeuten ganz erheblich zu verbessern.

Es hat sich nun gezeigt, daß man durch eine veränderte Arbeitsweise, die den Gegenstand des Patentes bildet, in der Tat imstande ist, die Ausbeuten im Vergleich zu den von Lauterbach erzielten überraschend hoch zu bringen; bei Nitroäthan z. B. auf etwa 35 Prozent, bei Nitromethan sogar auf über 50 Prozent der Theorie, wogegen sie bei höheren Homologen allerdings sinken. Wenn man nämlich das feingepulverte Gemisch von Nitrit und alkylschwefelsaurem Salz mit so viel Wasser anfeuchtet, daß bei gelindem Erwärmen, bei etwa 50 bis 60°, eine wässrig dünne, milchige Flüssigkeit entsteht, so tritt schon etwas über 100° eine Reaktion ein, so daß mit den Wasserdämpfen viel Nitroverbindung überdestilliert. Durch die Verflüssigung des Salzgemisches wird die Reaktion zwischen den beiden Salzen offenbar erheblich erleichtert. Aus dem schließlich trocken gewordenen, jetzt aber ganz besonders innig gemischten Rückstand können dann noch weitere Mengen des Nitrokörpers durch etwas stärkeres Erhitzen ausgetrieben werden.

Der Wasserzusatz allein ist aber noch keine hinreichende Vorbedingung zur Erzielung bestmöglicher Ausbeuten. Die alkylschwefelsauren Salze zersetzen sich nämlich bei Gegenwart von wenig Wasser, also in konzentrierter Lösung, beim Erhitzen leicht unter Bildung von freier Schwefelsäure bzw. saurer Sulfate, und, einmal sauer geworden, schreitet diese Zersetzung des Salzes dann sehr rasch weiter.

Dadurch wird einmal die für die Reaktion notwendige Menge an alkylschwefelsaurem Salz verringert, und dann macht die gebildete Schwefelsäure aus dem Nitrit salpetrige Säure frei, die, wie bekannt, im Entstehungszustande mit primären Nitroparaffinen unter Bildung von Nitrosäuren reagiert. Beide Vorgänge vermindern also die Ausbeute an Nitroparaffinen. Wenn man daher das Sauerwerden des Reaktionsgemisches verhütet, müßte eine weitere Steigerung der Ausbeute die Folge sein. Diese Wirkung wird durch Zusatz eines geeigneten Alkalis tatsächlich erreicht. Ätzalkalien sind allerdings nicht sonderlich geeignet, wohl aber alkalisch reagierende Salze sehr schwacher Säuren, wie Kaliumkarbonat, Natriumkarbonat, Borax und ähnliche Salze, bei denen ein Freiwerden dieser schwachen Säure keine Bildung von salpetriger Säure verursacht. Man wird also das Gemisch von alkylschwefelsaurem Salz und Nitrit nicht mit reinem Wasser, sondern mit einer Lösung von Soda oder einem anderen der genannten Salze anfeuchten. Schon verhältnismäßig kleine Mengen von Alkali sind ausreichend, um eine bleibend alkalische Reaktion des Salzgemisches bei der Destillation zu gewährleisten; ein unnötig großer Überschuß an Alkali ist natürlich zu vermeiden. Benutzt man Natriumkarbonat, so sind 5 bis 7 Prozent vom Gewicht der in dem alkylschwefelsauren Salz enthalten gedachten Schwefelsäure völlig ausreichend. Als praktisches Beispiel sei nun beschrieben, wie sich die Darstellung von Nitroäthan nach dem neuen Verfahren gestaltet.

220 g kristallwasserhaltiges Natriumäthylsulfat ($C_2H_5NaSO_4 + H_2O$) und 100 g Natriumnitrit, also reichlich 10 Prozent mehr als theoretisch nötig, werden in feingepulvertem Zustand gemischt und mit einer Lösung von etwa 7 g wasserfreier Soda in ungefähr 35 ccm Wasser durchfeuchtet. Das Gemisch wird durch gelindes Erwärmen verflüssigt und unter Rühren weiter erhitzt. Da die Masse ziemlich stark aufschäumt, darf das Destilliergefäß nicht zu klein gewählt werden. Wenn die Temperatur in der Flüssigkeit auf etwa 115 bis 120° gestiegen ist, destilliert mit dem Wasser Nitroäthan über, und zugleich entweichen große Mengen von Äthylnitrit gasförmig, falls die Vorlage nicht sehr stark gekühlt wird. Ist das Salzgemisch trocken geworden, setzt man das Erhitzen fort, solange noch Öl übergeht.

Bis zu einer Temperatur von 130 bis 135° pflegt die Bildung von Nitroäthan noch ziemlich lebhaft vor sich zu gehen; dann aber wird die Ölbildung geringer, während bei weiterem Erhitzen das Thermometer rasch ansteigt. Um die letzten Reste von Nitroäthan auszutreiben, kann man die Temperatur der Salzmasse bis gegen 200° ansteigen lassen. Das Destillat trennt sich in eine wässrige und eine ölige Schicht; letztere besteht größtenteils aus Nitroäthan, das aber infolge eines Gehaltes an spezifisch leichteren Verbindungen — Acetaldehyd und Äthylnitrit — doch gewöhnlich auf dem Wasser schwimmt. Auch dieses enthält Acetaldehyd. Die Reindarstellung des Nitroäthans geschieht dann weiter nach bekannten Methoden. Bei der Fraktionierung kann alles zwischen 105 und 115° übergehende als reines Nitroäthan angesehen werden. Es bleiben kleine Mengen eines dunkel gefärbten Öls zurück, das etwas Nitrobutan enthalten soll.

In ganz ähnlicher Weise verfährt man bei der Herstellung von Nitromethan und Nitropropan. Bei der Darstellung des ersteren treten nicht unerhebliche Mengen von Isonitril auf, die den entweichenden Gasen (Methylnitrit) sowie dem rohen Nitromethan einen sehr unangenehmen Geruch erteilen. Die Beseitigung des Isonitrils bietet aber keinerlei Schwierigkeiten.

Bei der bekannten Darstellung von Nitromethan aus Dimethylsulfat (vgl. Berichte der D. chem. Ges. 40 [1907], S. 3216) wird nur eine der beiden Methylgruppen des Dimethylsulfats, und zwar in einer Ausbeute von höchstens 57 Prozent, in Nitromethan übergeführt.

PATENT-ANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Darstellung von Nitromethan und seinen Homologen durch Reaktion zwischen salpetrigsauren und alkylschwefelsauren Salzen, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Salzgemisch so viel Wasser zusetzt, daß bei gelindem Erwärmen Verflüssigung der Masse eintritt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Reaktionsgemisch noch kleine Mengen von Alkalien, insbesondere alkalisch reagierende Salze sehr schwacher Säuren, zusetzt, wie Natriumkarbonat, Kaliumkarbonat, Borax und ähnliche Verbindungen.