

271. A. F. Holleman: Ueber den Einfluss von Zusätzen bei der Substitution in aromatischen Kernen.

(Eingegangen am 30. April 1906.)

Die Mittheilung des Hrn. K. Holdermann¹⁾ über das in der Ueberschrift genannte Thema streift ein Gebiet, auf welchem ich schon längere Zeit gearbeitet habe, nämlich das der quantitativen Bestimmung des Verhältnisses, in welchem bei Substitutionen in aromatischen Verbindungen die Isomeren entstehen. Bei diesen Untersuchungen habe ich in einzelnen Fällen auch den Einfluss studirt, welchen Zusätze auf das Mengenverhältniss, in dem die Isomeren entstehen, ausüben. Für meine Zwecke war es sehr wichtig, bei der Nitrirung den Einfluss des Wassers auf das Mengenverhältniss der Isomeren zu kennen. War dieser Einfluss erheblich, so würden die quantitativen Bestimmungen der Isomeren, welche bei der Nitrirung verschiedener Substanzen gleichzeitig entstehen, nicht ohne weiteres vergleichbar sein, wodurch die Lösung des Problems der Substitution im Benzol, um welches es sich in letzter Instanz handelte, noch sehr viel schwieriger sein würde, als es schon an und für sich ist. Eine Untersuchung über den Einfluss des Wassers war umso mehr geboten, weil Körner in seiner grossen Abhandlung (Jahresberichte 1875) einige Male angiebt, einen deutlichen Einfluss des Wassers constatirt zu haben.

Man kann diesen Einfluss unter anderem so bestimmen, dass man eine Nitrirung einmal ganz, das andere Mal nur partiell verlaufen lässt, da ja bei diesem Process Wasser gebildet wird. Ist das Mengenverhältniss der Isomeren in beiden Fällen gleich, so hat das Wasser keinen Einfluss gehabt. Auf diese Weise habe ich die Nitrirung des Nitrobenzols bei 30° studirt (in Gemeinschaft mit Hrn. B. R. de Bruyn) und gefunden, dass bei unvollständiger Nitrirung 91.1 pCt. *m*-, 8.3 pCt. *o*- und 0.6 pCt. *p*-Dinitrobenzol gebildet wird, bei vollständiger Nitrirung 90.9 pCt. *m*-, 8.1 pCt. *o*- und 1.0 pCt. *p*-Dinitrobenzol, was innerhalb der Fehler bei diesen Bestimmungen liegt. Unter die Fälle, in welchen Körner einen Einfluss des Wassers auf die Zusammensetzung des Nitrirungsproducts gefunden zu haben glaubt, gehört die Nitrirung des Acetanilids. In Gemeinschaft mit Hrn. Sluiter habe ich diese Untersuchung wiederholt und dabei gefunden, dass mit einer verdünnten Säure fast nur *p*-Nitracetanilid entsteht; wächst ihre Concentration, so bildet sich Dinitroacetanilid in desto grösseren Mengen, je stärker die Säure wird. Dass aber dieser Dinitrokörper nicht aus primär gebildetem *o*-Nitracetanilid stammt, liess-

¹⁾ Diese Berichte 39, 1250 [1906].

sich dadurch zeigen, dass *p*-Nitroacetanilid, in Salpetersäure derselben Concentration gebracht, noch mehr Dinitroverbindung gab als Acetanilid selbst. Daraus geht also hervor, dass eine Änderung der Säureconcentration das primäre Nitrirungsproduct nicht modifizirt.

Bekannt ist der grosse Einfluss, welchen Schwefelsäure in manchen Fällen auf die Natur der Nitrirungsprodukte hat. Ich habe in zwei Fällen diesen Einfluss der Schwefelsäure auf die Zusammensetzung des Nitrirungsproducts quantitativ studirt, nämlich bei der Nitrirung des Nitrobenzols und der Benzoësäure. Bei beiden wurde eine erhebliche Verschiebung der Mengen der Nebenproducte beobachtet. Nitrobenzol, bei 0° ohne Schwefelsäure nitrit, gab 6.4 pCt. *o*-, weniger als 6.3 pCt. *p*- und 93.2 pCt. *m*-Dinitrobenzol; wurden dagegeu 30 g Nitrobenzol mit 100 ccm concentrirter Schwefelsäure gemischt und nun durch Zusatz von 11 ccm Salpetersäure (von 98.58 pCt.) bei 0° nitrit, so waren die Mengen der Isomeren 4.8 pCt. *o*-, 1.7 pCt. *p*- und 93.5 pCt. *m*-Dinitrobenzol.

Bei der Nitrirung der Benzoësäure wurden folgende Zahlen erhalten:

Temperatur 30°: ohne Schwefelsäure: 22.3 pCt. *o*-, 76.5 pCt. *m*, 1.2 pCt. *p*-Nitrobenzoësäure.

Temperatur 30°: mit Schwefelsäure: 19.6 pCt. *o*-, 75.5 pCt. *m*, 4.9 pCt. *p*-Nitrobenzoësäure.

10 g Benzoësäure wurden in 33 ccm concentrirter Schwefelsäure gelöst und 4 ccm Salpetersäure von 97.6 pCt. sehr langsam zugegeben, sodass sich die Temperatur nicht erhöhte.

Aus der Untersuchung Holdermann's geht hervor, dass sehr erhebliche Verschiebungen in den Mengen der sich gleichzeitig bildenden Isomeren, auch durch Zusatz von anderen Substanzen, in den von ihm untersuchten Fällen nicht zu erzielen sind. Da aber seine Bestimmungsmethoden nur angenäherte sind, wobei Abweichungen von mehreren Prozenten nicht ausgeschlossen erscheinen, wird ein genaueres Studium lehren müssen, ob Fremdstoffe nicht dennoch einen gewissen Einfluss auf das Verhältniss, in welchem die Isomeren sich bilden, ausüben können.

Amsterdam, April 1906. Org.-Chem. Labor. d. Univ.