

0.1926 g Sbst.: 0.3276 g CO₂, 0.0650 g H₂O. — 0.1887 g Sbst.: 0.3172 g CO₂, 0.0679 g H₂O. — 0.2280 g Sbst.: 0.2843 g AgCl.

C₁₃H₁₃O₄Cl₃. Ber. C 46.0. H 3.8, Cl 31.3.
Gef. » 46.4, 45.8, » 3.7, 4.0, » 30.8.

Die vorliegende Verbindung schmilzt bei 55—57° unter vorhergehendem Sintern und siedet bei ca. 180° bei 16 mm nicht ganz unzersetzt, auffallenderweise aber zeigt die Verbindung bei der Destillation bei weitem nicht die starke Zersetzung, die der Trichlor-isopropylester besitzt, der sich überhaupt nicht im Vakuum destillieren läßt.

Organisches Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.

73. R. Wolffenstein und O. Böters†: Über die katalytische Wirkung des Quecksilbers bei Nitrierungen.

(Eingegangen am 10. Februar 1913.)

Der Einfluß des Quecksilbers bei der Sulfurierung aromatischer Verbindungen wurde schon wiederholt untersucht. Hierbei erkannte man, daß die Gegenwart des Quecksilbers die Reaktion in mehrfacher Weise beeinflussen kann, indem einerseits der Ort des Eintritts der Sulfogruppe in die aromatische Verbindung verschoben wird¹⁾, andererseits die Schwefelsäure zu einer starken Oxydationswirkung auf den aromatischen Atomkomplex befähigt wird²⁾, und schließlich die Sulfurierung als solche eine Erleichterung erfährt.

Die verschiedenen erfolgreichen Resultate, die sich aus der Untersuchung der Einwirkung von Schwefelsäure auf aromatische Verbindungen in Anwesenheit von Quecksilber ergaben, legten es nahe, den Einfluß des Quecksilbers bei der Nitrierung zu studieren. Hier zeigten aber nun die Versuche von Holdermann³⁾, daß bei der Nitrierung des Toluols und Nitrobenzols der Quecksilberzusatz ohne jeden Einfluß war und nicht einmal das Mengenverhältnis der entstandenen Isomeren beeinflußte.

Nach diesen negativen Resultaten schien eine weitere Untersuchung der Einwirkung von Salpetersäure auf aromatische Kohlenwasserstoffe von vornherein wenig aussichtsreich.

Eine Beobachtung aber, die wir bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Benzol in Gegenwart von Quecksilbernitrat machten, nämlich die Entwicklung von nitrosen Gasen, deutete einen

¹⁾ Ilijinsky, B. 36, 4194 [1903]. ²⁾ R. Schmidt, B. 37, 66 [1904].

³⁾ Holdermann, B. 39, 1250 [1906].

Reaktionsvorgang an, der einer weiteren Verfolgung wert schien. Denn aus der Entwicklung der nitrosen Gase, die nur durch Reduktion der verwandten Salpetersäure entstanden sein konnten, folgte weiter, daß das bei der Reaktion verwandte Benzol eine Oxydation erfahren haben mußte. Eine vollständige Aufspaltung des aromatischen Ringes, die zur Entstehung von nitrosen Gasen auch hätte Veranlassung geben können, war, wie besondere Versuche zeigten, nicht erfolgt, da nur eine verhältnismäßig minimale Kohlensäurebildung nachzuweisen war. Die Reaktion mußte vielmehr so verlaufen sein daß das Benzolmolekül aus der Salpetersäure Sauerstoff aufgenommen hatte. Die neu entstandene Verbindung sollte dadurch wahrscheinlich sauer geworden sein und sich durch Behandlung mit Alkali aus dem Reaktionsgemisch entziehen lassen. Das war in der Tat auch der Fall.

Durch diese Trennung und Isolierungsmethode ließ sich bald feststellen, daß hierbei Nitro-phenole, vorzugsweise Di- und Tri-Nitro-phenole, entstanden waren.

Der hier vorliegende Reaktionsverlauf ist vorzugsweise von einem Faktor abhängig, und das ist die Konzentration der verwandten Salpetersäure. Hochkonzentrierte Salpetersäure oder gar Salpeterschwefelsäure ergaben bei der Einwirkung auf Benzol in Gegenwart von Quecksilber nur Nitrobenzol; bei entsprechender Verdünnung der Salpetersäure aber beginnt die Nitrobenzol-Bildung abzunehmen, und die Nitrophenol-Bildung wiegt bei weitem vor oder findet fast allein nur statt. Es sind also zwei konkurrierende Reaktionen, die hier stattfinden; die eine direkt nitrierend, die zur Nitrobenzol-Bildung führt, die andere zunächst oxydierend und dann erst nitrierend, wodurch Nitrophenole entstehen.

Bei der systematischen Durcharbeitung der hier in Betracht kommenden Reaktionsbedingungen beteiligte sich in ausgezeichneter Weise Hr. Dipl.-Ing. E. Peltner, dem hierfür auch an dieser Stelle der beste Dank gesagt wird.

Daß bei der hier vorliegenden Reaktion zuerst die Oxydation und dann erst die Nitrierung stattfindet, und der Reaktionsvorgang nicht umgekehrt verläuft, ließ sich durch das Verhalten des Nitrobenzols bei der Einwirkung von Salpetersäure in Gegenwart von Quecksilber beweisen. Hierbei bildet sich unter den verschiedensten Reaktionsbedingungen keine Spur eines Nitrophenols, sondern das Nitrobenzol bleibt entweder unverändert oder geht in Dinitrobenzol über. Der Reaktionsverlauf muß daher, wie auch von vornherein zu erwarten war, über das Phenol zu den Nitrophenolen führen. Die Oxydationswirkung, welche die Salpetersäure in Gegenwart des Quecksilbers ausübt, unterscheidet sich scharf von dem be-

kannten und vorher erwähnten Oxydationseingriff der Schwefelsäure, auf aromatische Verbindungen in Gegenwart von Quecksilber, weil dieser bei dem Naphthalin usw. zur Aufspaltung eines Benzolrings führt, während hier der Benzolring als solcher intakt gelassen wird und nur eine Hydroxylgruppe in den Benzolring eintritt. Die vorliegende Reaktion beschränkt sich aber nicht allein auf das Benzol, sondern sie besitzt bei den Benzolverbindungen anscheinend allgemeine Gültigkeit und findet in erster Linie beim Toluol, beim Äthylbenzol und Propyl-benzol ihre volle Bestätigung¹⁾.

Es ist an dieser Stelle auch noch auf den Widerspruch hinzuweisen, der sich zwischen den obigen, eindeutig klaren Versuchsergebnissen und der anfangs erwähnten Angabe von Holdermann ergibt, wonach Salpetersäure in Gegenwart von Quecksilber keine andere Einwirkung auf Toluol habe, als Salpetersäure allein. Die einfache Deutung für diese verschiedenen Beobachtungen ist die, daß Holdermann bei seinen Versuchen so starke Salpetersäure (spez. Gew. 1.52) bzw. Salpeter-Schwefelsäure verwandte, daß dadurch nur die einfache Nitrierung des Toluols eintrat und die hier beobachtete Reaktion völlig zurückgedrängt wurde.

Zur Darstellung von Dinitro- bzw. Trinitro-phenol läßt man Benzol (100 g) mit Salpetersäure (800 g vom spez. Gew. 1.31) und Quecksilbernitrat (15 g) auf dem Wasserbade am Rückflußkühler auf einander einwirken. Ein stetiges lebhaftes Rühren ist von wesentlichem Einfluß auf den guten Fortgang des Reaktionsverlaufs. Hierbei entweichen nun Ströme von nitrosen Gasen, wobei es bemerkt zu werden verdient, daß die Reduktion der Salpetersäure nicht bis zum Stickoxydul geht. Nach beendigter Reaktion zeigte sich der erkaltete Kolbeninhalt von einem Krystallbrei durchsetzt, der ein Gemisch von Di- und Trinitrophenol vorstellt, und zwar entstehen hierbei das 1.2.4-Dinitro-phenol und die Pikrinsäure. Es bilden sich also dieselben Reaktionsprodukte, wie bei der direkten Nitrierung des Phenols; eine Verschiebung der eingetretenen Nitrogruppen, die zum Entstehen anderer Isomeren hätte Veranlassung geben können, tritt nicht ein. Nitrobenzol entsteht bei den oben angegebenen Reaktionsverhältnissen nur in sehr geringer Menge.

Der ganze Reaktionsverlauf stellt sich als ein katalytischer dar, denn das bei der Reaktion verwandte Quecksilbernitrat wird nicht in die Reaktionsprodukte eingeführt, sondern es findet sich am Ende des Versuchs als unverändertes salpetersaures Quecksilber wieder,

¹⁾ Die Hrn. Putzrath und Kossolapoff führten diese Untersuchungen im unterzeichneten Laboratorium durch. Vergl. auch die folgende Abhandlung: R. Wolfenstein und W. Paar: »Über Nitrierung der Benzoësäure in Gegenwart von Quecksilber.«

so daß die folgende Formelgleichung den schließlichen Reaktionsverlauf darstellt:



Im Zwischenstadium der Reaktion bilden sich Quecksilberadditionsprodukte, die unter der Einwirkung überschüssiger Salpetersäure wieder zerfallen. Über diese wird später berichtet werden.

Bei der weiteren Ausarbeitung des Verfahrens zeigte sich, daß statt der fertigen Salpetersäure auch die einzelnen Stickoxyde bezw. deren Hydrate mit Vorteil benutzt werden können. So sind in dieser Weise salpetrige Säure, Stickstoffdioxyd, Stickstofftetroxyd und Salpetersäure-anhydrid zur Verwendung geeignet.

Zur Darstellung von Dinitro-phenol-(1.2.4) läßt man z. B. 120 g Benzol mit 20 g Quecksilbernitrat vermischt, unter Zusatz von 270 g Stickstofftetroxyd bei gewöhnlicher Temperatur einige Tage stehen. Der Fortschritt der Reaktion läßt sich an dem ausgeschiedenen Reaktionswasser schon äußerlich erkennen; bald erstarrt die ganze Masse, die nun fast ganz aus reinem Dinitrophenol besteht.

Die Verwendung der Stickoxyde zur Darstellung der Nitrophenol-Verbindungen kann auch so erfolgen, daß man sie mit Salpetersäure zusammen zur Anwendung bringt.

Man läßt auf 120 g Benzol eine Lösung von 10 g salpetersaurem Quecksilber und 500 g 50-proz. Salpetersäure einwirken, indem man allmählich 50 g Stickstoffdioxyd hinzufügt. Die Reaktion findet zweckmäßig unter Röhren bei 50° statt. Nach beendigter Reaktion scheidet sich auch hier das gebildete Dinitrophenol in krystallisierter Form ab.

Das Wesentliche der neuen Reaktion besteht also in der Darstellung von Nitrophenolen direkt aus den aromatischen Kohlenwasserstoffen in einer Operation ohne vorhergehende spezielle Herstellung der zugrunde liegenden Phenole.

Organisches Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu Berlin.

74. R. Wolffenstein und W. Paar: Über Nitrierung der Benzoesäure in Gegenwart von Quecksilber.

(Eingegangen am 10. Februar 1913.)

Die Einwirkung von Salpetersäure auf Benzoesäure führt bekannterweise zu den Nitro-benzoesäuren. Ganz anders dagegen vollzieht sich diese Reaktion in Gegenwart von Quecksilber und seinen Verbindungen. Hierbei findet nämlich neben der bloßen Nitrierung der Benzoesäure gleichzeitig eine Oxydation statt, indem analog dem