

lendiamin im Verhältnis 2:1 in wäßriger Lösung. Beim Vermischen fällt sofort eine dicke Masse aus, die rasch beim Reiben erstarrt. Aus wenig Methylalkohol gewinnt man citronengelbe Prismen vom Schmp. 141–142°.

0.1546 g Sbst.: 12.1 ccm N (23°, 753 mm). — $C_{20}H_{20}O_2N_2$. Ber. N 8.75. Gef. N 8.83.

Zwecks

Einwirkung von Ammoniak auf Oxymethylen-acetophenon wurde dessen Natriumsalz mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Salmiak und etwa der 3-fachen Menge Methylalkohol 12 Stdn. kräftig geschüttelt, dann die rote Lösung von den Salzen abgesaugt, das Filtrat im Vakuum eingedunstet, der Rückstand zur Entfernung von Salzen mit Wasser und Äther geschüttelt und letzterer verdunstet. Dabei hinterblieb ein dickes, rotes Öl, das allmählich krystallinisch erstarrte, rascher, wenn mit wenig Eisessig erwärmt wurde. Die Krystalle erwiesen sich nach der Reinigung als identisch mit 2-Phenyl-5-benzoyl-pyridin⁷⁾.

Bei Ausführung einiger Versuche erfreute ich mich der Hilfe von Dr. G. A. Bitter.

233. Stig Veibel: Studien über den Nitrierungsprozeß, I. Mitteil.: Nitrosierung von Phenol.

(Eingegangen am 14. Mai 1930.)

Phenol wird, wie bekannt, in wäßriger Lösung äußerst leicht nitriert. Selbst mit $1-n$. HNO_3 kann man die Nitrierung in endlicher Zeit durchführen. Eine Vorbedingung für den glatten Verlauf der Reaktion ist jedoch, daß die Salpetersäure salpetrige Säure enthält. Wenn dies nicht der Fall ist, muß erst eine Induktionsperiode durchlaufen werden, in welcher bei einer nicht genauer untersuchten Reaktion die Bildung kleiner Mengen salpetriger Säure stattfindet. Diese Sachlage macht es wahrscheinlich, daß Nitroso-phenol ein Zwischenprodukt bei der Nitrierung von Phenol ist. Diese Annahme scheint aber an erheblichen Schwierigkeiten zu scheitern; z. B. wirkt Nitroso-phenol, zum Nitrierungsgemisch zugesetzt, nach den Versuchen von Arnall¹⁾ nicht in derselben Weise katalytisch wie eine Addition von salpetriger Säure. Arnall einerseits, Klemenc und Mitarbeiter²⁾ andererseits nehmen deshalb an, daß in Mischungen von Salpetersäure und salpetriger Säure gewisse aktive Komplexe (N_2O_4 , $H_2N_3O_8$) die eigentlich nitrierenden Substanzen sind.

Außerdem ist es ein wesentliches Argument gegen die Annahme von Nitroso-phenol als Zwischenprodukt bei der Nitrierung von Phenol, daß in der Literatur über die Nitrosierung von Phenol gar keine Mitteilungen über die Bildung von *o*-Nitroso-phenol vorliegen, während bei der Nitrierung beinahe gleiche Mengen von *o*- und *p*-Nitro-phenol entstehen. Ich habe es deshalb, bevor ich mich einer genaueren Untersuchung des Nitrierungsprozesses zuwandte, als notwendig erachtet, zunächst den Nitrosierungsprozeß, besonders im Hinblick auf die Bildung von *o*-Nitroso-phenol, zu studieren, und es mag gleich vorweggenommen werden, daß es

⁷⁾ Benary u. Psille, l. c. ¹⁾ Journ. chem. Soc. London **123**, 3114 [1923].

²⁾ Monatsh. Chem. **39**, 641 [1918]; Ztschr. anorgan. Chem. **141**, 231 [1924].

mir gelungen ist zu zeigen, daß bei normaler Nitrosierung von Phenol sowohl *o*- als *p*-Nitroso-phenol entstehen — allerdings ist das Mengen-Verhältnis zwischen den beiden isomeren Nitroso-phenolen ein ganz anderes als bei den beiden Nitro-phenolen im Nitrierungsgemisch. In weiteren Mitteilungen hoffe ich erklären zu können, in welcher Weise die Reaktion zwischen salpetriger Säure und Phenol an dem Mechanismus der Nitrierung beteiligt ist. In dieser ersten Mitteilung wird ausschließlich über die Nitrosierungsversuche berichtet.

Baudisch und Karzeff³⁾ haben eine äußerst empfindliche Reaktion auf *o*-Nitroso-phenol angegeben. Sie extrahieren die zu untersuchende, schwach saure Lösung mit Petroläther und unterschichten dann den Petroläther mit einer ganz verdünnten Lösung von Kupfersulfat; beim Mischen der beiden Schichten wird die wäßrige Schicht intensiv rot gefärbt, wenn *o*-Nitroso-phenol vorhanden ist. Wenn man das Filtrat vom ausgeschiedenen *p*-Nitroso-phenol in dieser Weise untersucht, bekommt man eine positive Reaktion auf *o*-Nitroso-phenol; es entsteht also, wie auch zu erwarten war, bei der Nitrosierung von Phenol sowohl *o*- als *p*-Nitroso-phenol.

Die quantitative Bestimmung von *o*- und *p*-Nitroso-phenol bietet erheblich größere Schwierigkeiten. Zwar lassen sich *o*- und *p*-Nitroso-phenol leicht trennen, da die *o*-Verbindung mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig ist, die *p*-Verbindung aber nicht; der Gehalt an *o*-Verbindung ist aber so klein, daß die Bestimmung derselben auf diesem Wege sehr ungenau wird. Ich habe deshalb versucht, eine indirekte Bestimmung in der Weise durchzuführen, daß ich zuerst den Gesamtgehalt an Nitroso-phenol bestimmte und danach, nach Abdestillieren des *o*-Isomeren, den Gehalt des Rückstandes an *p*-Verbindung. Die Differenz zwischen diesen beiden Bestimmungen gibt dann den Gehalt an *o*-Nitroso-phenol an.

Die Bestimmungen wurden durch Titration mit Titantrichlorid in der Modifikation von Callan, Henderson und Strafford⁴⁾ durchgeführt. Die Versuchs-Bedingungen sind in verschiedener Weise variiert worden. Einmal wurde eine Phenol-Lösung zu einer Lösung von salpetriger Säure getropft. In einer anderen Versuchsreihe wurde eine Lösung, die äquimolare Mengen von Phenol und Natriumnitrit enthielt, durch Zusatz von Schwefelsäure schwach sauer gemacht, und endlich wurde zu einer schwach schwefelsauren Phenol-Lösung eine Lösung von Natriumnitrit zugetropft. Alle drei Versuchsreihen wurden bei drei verschiedenen Temperaturen, 40°, 25° und 0°, durchgeführt.

Von Phenol und Natriumnitrit wurden Vorratslösungen bereitet, die 0.249-*m*. bzw. 0.215-*m*. waren. Zu jedem Versuch wurden von der einen 25 ccm, von der anderen 30 ccm benutzt, d. h. 0.00624 Mol. Phenol und 0.00645 Mol. Natriumnitrit; der kleine Überschuß an Natriumnitrit wurde gewählt, um die unvermeidlichen Verluste an salpetriger Säure zu kompensieren. Das Gesamtvolumen im Reaktionsgefäß war entweder 210 ccm oder 410 ccm, die Anfangs-Konzentration also entweder 0.030-*m*. oder 0.015-*m*.

Um die Versuchs-Methodik klarzulegen, sei ein Versuch detailliert beschrieben: Temperatur 40°. Phenol zu salpetriger Säure getropft. *m* = 0.030. Dauer des Zutropfens 1/2 Stde. — 30 ccm Natriumnitrit-Lösung wurden im Meßkölbchen auf 200 ccm

³⁾ B. 45, 1164 [1912].

⁴⁾ Journ. Soc. chem. Ind. 39, T 86 [1920].

verdünnt. Die Lösung wurde in einen 3-halsigen Kolben gebracht, und dieser mit Thermometer, Rührer mit Wasser-Verschluß und einer Pipette für die Phenol-Lösung versehen. Die Pipette wurde durch einen Gummischlauch mit Schrauben-Quetschhahn verschlossen; durch passende Regulierung dieses Quetschhahns konnte die Pipette sich entweder in $\frac{1}{2}$ Stde. oder in 5 Stdn. entleeren.

Der Kolben wurde in einen Thermostaten gestellt. Sobald Temperatur-Gleichgewicht eingetreten war, wurde die salpetrige Säure durch 10 ccm 4-n. Schwefelsäure freigemacht, und das Zutropfen der Phenol-Lösung begann. Nach Verlauf von 7—8 Stdn. wurde bei allen Versuchen, sowohl bei denen mit kurzer, als auch bei denen mit langer Zutropfdauer 1 g Harnstoff zugesetzt, um überschüssige salpetrige Säure zu binden, und das Ganze bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht sich selber überlassen. Kontrollversuche hatten gezeigt, daß der Überschuß an salpetriger Säure hierdurch vollständig beseitigt wurde.

Am nächsten Tage wurde im Meßkolben auf 500 ccm verdünnt und die Lösung filtriert, um geringe Mengen harziger Nebenprodukte zu entfernen. Im Filtrat wurde der Gesamtgehalt an Nitroso-phenol (in 50 ccm) bestimmt. 100 ccm wurden destilliert, bis das Destillat farblos war, und der Rückstand dann wieder auf 100 ccm verdünnt. In diesem Rückstand wurde dann das *p*-Nitroso-phenol ermittelt und als *o*-Nitroso-phenol die Differenz dieser beiden Bestimmungen in Rechnung gestellt.

Die Ergebnisse dieser recht gut reproduzierbaren Versuche sind in den nachstehenden Tabellen I und II aufgeführt; alle Werte sind Mittelwerte aus je zwei Versuchen.

Tabelle I: Nitrosierung von Phenol.

Theoretische Ausbeute an Nitroso-phenol 624 (alle Zahlen geben mol.10⁵ an).

1: Phenol zur salpetrigen Säure getropft.

2: Phenol und salpetrige Säure gemischt.

3: Salpetrige Säure zum Phenol getropft.

		40°		25°		0°		
		0.030-m.	0.015-m.	0.030-m.	0.015-m.	0.030-m.	0.015-m.	
Kurze Dauer des Zu- tropfens	Gesamt-	1	579	588	575	529	476	404
	Nitroso-	2	583	595	621	596	554	423
	phenol	3	567	566	557	567	513	399
	<i>p</i> -	1	522	541	527	489	466	393
	Nitroso-	2	526	535	564	554	524	401
	phenol	3	507	503	503	513	492	384
	Gesamt-	1	57	47	48	40	10	11
	— <i>para</i>	2	57	60	57	42	30	22
	= <i>ortho</i>	3	60	63	54	54	21	15
Lange Dauer des Zu- tropfens	Gesamt-	1	607	599	588	525	474	360
	Nitroso-	2	583	595	621	596	554	423
	phenol	3	546	543	559	491	489	384
	<i>p</i> -	1	568	571	551	496	465	342
	Nitroso-	2	526	535	564	554	524	401
	phenol	3	482	484	501	452	464	359
	Gesamt-	1	39	28	37	29	9	18
	— <i>para</i>	2	57	60	57	42	30	22
	= <i>ortho</i>	3	64	59	58	39	25	25

Tabelle II: Beziehung *p*-Nitroso-phenol/Gesamt-Nitroso-phenol und *o*-Nitroso-phenol/*p*-Nitroso-phenol.

Dauer des Zutropfens		40°				25°				0°			
		0.030-m.		0.015-m.		0.030-m.		0.015-m.		0.030-m.		0.015-m.	
		<i>p</i> /G	<i>o</i> / <i>p</i>	<i>p</i> /G	<i>o</i> / <i>p</i>	<i>p</i> /G	<i>o</i> / <i>p</i>	<i>p</i> /G	<i>o</i> / <i>p</i>	<i>p</i> /G	<i>o</i> / <i>p</i>	<i>p</i> /G	<i>o</i> / <i>p</i>
kurz	1	0.90	0.11	0.92	0.09	0.92	0.09	0.92	0.08	0.98	0.02	0.97	0.03
	2	0.90	0.11	0.90	0.11	0.91	0.10	0.92	0.08	0.94	0.06	0.95	0.06
	3	0.89	0.12	0.89	0.13	0.90	0.11	0.91	0.11	0.96	0.04	0.96	0.04
lang	1	0.94	0.07	0.95	0.05	0.94	0.07	0.95	0.06	0.98	0.02	0.95	0.05
	2	0.90	0.11	0.90	0.11	0.91	0.10	0.92	0.08	0.94	0.06	0.95	0.06
	3	0.88	0.13	0.89	0.12	0.90	0.12	0.92	0.09	0.95	0.05	0.93	0.07

Tabelle I zeigt, daß es bei 40° und 25° möglich ist, mehr als 90% vom Phenol als Nitroso-phenol wieder zu finden. Bei 0° ist dies nicht mehr der Fall. Anscheinend verläuft die Reaktion hier so langsam, daß die benutzte Zeit zu kurz ist, um alles Phenol zu nitrosieren; in den beiden ersten Reihen sind es dagegen zweifelsohne Nebenreaktionen, die zu den oben erwähnten harzigen Substanzen führen, welche die Differenz gegen 100% verursachen. Tabelle I zeigt ferner, daß diese Begleitreaktionen mehr ins Gewicht fallen, wenn man salpetrige Säure zum Phenol tropft, als wenn das Phenol zur salpetrigen Säure hinzugesetzt wird, und daß die Reaktion am einheitlichsten verläuft, wenn Phenol und salpetrige Säure von vornherein in äquivalenten Mengen vorhanden sind. In guter Übereinstimmung hiermit verlaufen die Versuche mit kurzer Zutropfdauer besser als die mit langer Zutropfdauer.

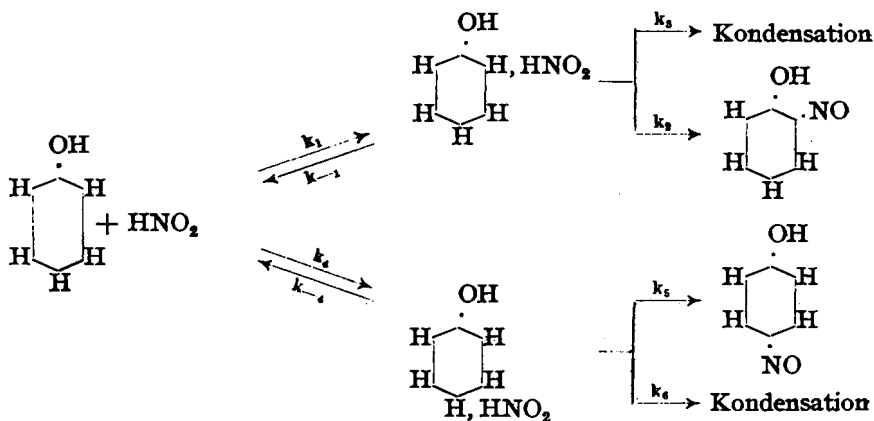
Tabelle II gibt die relative Ausbeute an *p*-Nitroso-phenol an. Die Bestimmungen des Gesamt-Nitroso-phenols und des *p*-Nitroso-phenols sind recht genau; durch das Verhältnis *p*/Gesamt-Nitroso-phenol gewinnt man daher einen recht zuverlässigen Überblick über die Bedeutung von Änderungen der Versuchs-Bedingungen. Es zeigt sich, daß das Verhältnis *p*/G am kleinsten, das Verhältnis *o*/*p* mithin am größten wird, wenn man die salpetrige Säure zum Phenol hinzutropft. Eine Verlängerung der Zutropfdauer bewirkt in der ersten Reihe (Phenol zu salpetriger Säure) eine Verkleinerung der *o*-Nitroso-phenol-Menge, in der dritten Reihe ist sie dagegen scheinbar ohne Wirkung.

Der Einfluß der Konzentration scheint sich darin zu äußern, daß *o*-Nitroso-phenol vorzugsweise in den höchst konzentrierten Lösungen gebildet wird. Ein Vergleich der Versuche bei verschiedenen Temperaturen zeigt, daß die relative Menge des *o*-Nitroso-phenols mit der Temperatur steigt.

Versucht man, auf diesen Versuchen fußend, sich ein Bild von dem Mechanismus des Nitrosierungsprozesses zu machen, so wird sich etwa das auf S. 1581 abgedruckte Schema ergeben.

Durch Stoß-Wirkung zwischen einem Molekül Phenol und einem Molekül salpetriger Säure wird eine Additionsverbindung gebildet. Aus statistischen Gründen muß man annehmen, daß ein solcher Stoß häufiger in *o*-Stellung eintritt als in *p*-Stellung, und zwar etwa im Verhältnis 2 : 1, daß also $k_1 : k_4 = \text{etwa } 2$ ist. Die Erfahrung zeigt jedoch, daß im resultierenden Substitutionsprodukt höchstens 10% an *o*-Derivat vorhanden sind. Dies läßt sich entweder durch die Annahme erklären, daß k_{-1} viel größer ist als k_{-4} , oder dadurch, daß k_2 viel kleiner ist als k_5 . Die erste Annahme scheint mir die

wahrscheinlichere zu sein, weil *o*-Nitroso-phenol sich bei verschiedenen Reaktionen als sehr viel reaktionsfähiger als das *p*-Derivat erwiesen hat.



Das *o*-Additionsprodukt wird demnach alsbald wieder in Phenol und salpetrige Säure dissoziieren. Wenn man nun Phenol zur salpetrigen Säure zutropft, so wird das frei gewordene Phenol-Molekül sogleich wieder auf ein Molekül salpetriger Säure treffen, und wiederum vorzugsweise *o*-Additionsprodukt bilden. Dies wird an und für sich nicht das Verhältnis *o/p* ändern, da man annehmen muß, daß ein bestimmter Bruchteil der *o*-Stöße zur Bildung von *o*-Nitroso-phenol führt. Aber es wird verständlich, daß es ein Unterschied ist, ob man Phenol zur salpetrigen Säure tropft oder salpetrige Säure zum Phenol. In letzterem Fall wird das Additionsprodukt Gelegenheit haben, mit Phenol-Molekülen zusammenzustoßen und dadurch Kondensationsprodukte zu bilden (Reaktionen 3 und 6). Als ich Lösungen von Phenol und *o*- bzw. *p*-Nitroso-phenol bei 25° stehen ließ, hat sich gezeigt, daß in den Lösungen mit *o*-Nitroso-phenol im Laufe von $\frac{1}{2}$ Stde. eine Abscheidung schwarzbrauner, amorpher Flocken mit denselben Löslichkeits-Verhältnissen wie bei den Kondensationsprodukten stattfindet, während die Lösungen mit *p*-Nitroso-phenol keine solche Ausscheidung geben. Nun ist es zwar möglich, daß die Additionsverbindungen reaktionsfähiger sind als die resultierenden Substitutionsprodukte, so daß auch die *p*-Verbindung reagieren wird, aber immerhin ist es wahrscheinlich, daß es hauptsächlich die *o*-Verbindung ist, die Kondensationsprodukte bildet. Hierdurch wird die Gesamtausbeute an Nitroso-phenol verkleinert, und zwar auf Kosten des *p*-Nitroso-phenols; wegen der Schnelligkeit der Reaktionen 1 und -1 darf man nämlich die Konzentration des *o*-Additionsproduktes als konstant in Rechnung stellen, unbeeinflusst davon, daß auch eine andere Umsetzung als die Reaktionen 2 und -1, nämlich die Reaktion 3, einsetzt. Die Bildung des Kondensationsproduktes bedeutet also nur, daß ein kleinerer Bruchteil als sonst zur Bildung des *p*-Substitutionsproduktes fähig ist.

Der Einfluß der Temperatur kann nicht ohne Kenntnis der Konstanten k_2 und k_5 und ihrer Temperatur-Abhängigkeit diskutiert werden, und hierüber läßt sich vorläufig noch nichts sagen.

Das wesentlichste Resultat dieser Untersuchung über die Nitrosierung von Phenol ist die Feststellung, daß bei der Nitrosierung von Phenol sowohl *o*- als *p*-Nitroso-phenol gebildet wird. Daß dies auch bei *o*- und *m*-Kresol der Fall ist, habe ich — allerdings nur rein qualitativ — dadurch zeigen können, daß das Filtrat vom ausgeschiedenen *p*-Nitroso-kresol dieselbe Reaktion mit Kupfer-Ionen gibt, wie die Lösungen von *o*-Nitroso-phenol; diese scheint also eine allgemeine Reaktion auf Phenole mit einer NO-Gruppe in *o*-Stellung zur OH-Gruppe zu sein.

Chem. Laborat. d. Universität Kopenhagen, Mai 1930.

234. Stig Veibel: Studien über den Nitrierungsprozeß, II. Mitteil.: Nitrierung von Phenol.

(Eingegangen am 14. Mai 1930.)

Über die Nitrierung von Phenol liegen schon zahlreiche Mitteilungen vor, und qualitativ ist das Resultat der Nitrierung wohlbekannt: es wird ein Gemisch von annähernd gleichen Teilen *o*- und *p*-Nitro-phenol mit nur ganz wenig *m*-Nitro-phenol gebildet. Quantitative Untersuchungen waren dagegen bisher sehr spärlich. Arnall¹⁾ hat die Nitrierung nur in organischen Lösungsmitteln quantitativ verfolgt; für wäßrige Lösungen liegen aber meines Wissens keine solchen Untersuchungen vor. In der vorliegenden Mitteilung soll nun über den Einfluß der Salpetersäure-Konzentration auf das Mengenverhältnis *o*-/*p*-Nitro-phenol, unter Konstanthaltung aller anderen Versuchs-Bedingungen, wie z. B. der Temperatur, der Anfangs-Konzentration der salpetrigen Säure und unter Benutzung eines so großen Überschusses an Salpetersäure, daß die Konzentration derselben praktisch als konstant in Rechnung gestellt werden darf, berichtet werden. Die untersuchten Salpetersäure-Konzentrationen und Versuchs-Zeiten sind so gewählt, daß nur Mononitrierung stattfindet.

Versuchs-Methodik und Analysen-Methode.

Von der Salpetersäure wurde eine Vorratslösung, etwa 6-n., durch Verdünnen von 900 ccm konz. Säure (68-proz.) mit 1400 ccm destilliertem Wasser bereitet. Diese Lösung wurde mittels Durchsaugens von atmosphärischer Luft von salpetriger Säure befreit und dann in einer mit zwei Glasröhren versehenen und mit doppelt durchbohrtem, paraffiniertem Korkstopfen verschlossenen Glasflasche aufbewahrt. Die Salpetersäure wurde als frei von salpetriger Säure betrachtet, wenn die Konzentration der salpetrigen Säure kleiner war als 0.5×10^{-6} -n. Diese Grenze entspricht einer kaum wahrnehmbaren Rosafärbung beim Mischen von 5 ccm der zu untersuchenden Säure mit 5 ccm einer 0.005-n. Lösung von Sulfanilsäure in verd. Salzsäure und Kuppeln mit einer alkalischen Lösung von β -Naphthol.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß 1 Mol. der Salpetersäure (ca. 170 ccm) mit destilliertem Wasser bis auf 1000, 667, 500 oder 333 ccm aufgefüllt wurde, d. h. die Salpetersäure war 1-n., 1.5-n., 2-n. bzw. 3-n. Als Reaktionsgefäß diente ein 3-halsiger Kolben, der in einen Thermostaten

¹⁾ Journ. chem. Soc. London **123**, 3111 [1923], **125**, 811 [1924].