

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].

bei $25^{\circ} \pm 0.2^{\circ}$ gestellt wurde. Der Kolben war mit einem mechanischen Rührer mit Wasser-Verschluß versehen; der eine von den beiden seitlichen Hälsen war mit einem Gummistopfen verschlossen, und im anderen wurde eine 5-ccm-Pipette in einem durchbohrten Gummistopfen angebracht.

Nach Temperatur-Ausgleich wurde so viel von einer 0.5-n. Natriumnitrit-Lösung zugesetzt, daß die erwünschte Konzentration an salpetriger Säure (in einer Versuchsreihe 0.001-n., in einer anderen 0.003-n.) erreicht war. Durch die Pipette wurde dann Phenol zugetropft; durch Zusatz einer bekannten Menge Wasser war der Schmelzpunkt desselben so weit herabgesetzt, daß die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur flüssig blieb. Die Pipette faßte 5 ccm, so daß etwa $\frac{1}{20}$ Mol. Phenol zur Nitrierung gelangte; durch Auswägen wurde die Menge genau ermittelt.

Die Dauer des Zutropfens war in einer Versuchsreihe die gleiche ($\frac{1}{2}$ Stde.) für alle Salpetersäure-Konzentrationen. In einer anderen Reihe wurde die Dauer der Konzentration umgekehrt proportional variiert, bei 3-n. HNO_3 1 Stde., bei 2-n. $1\frac{1}{2}$ Stdn., bei 1.5-n. 2 Stdn. und bei 1-n. 3 Stdn. Sobald alles Phenol zugesetzt war, wurden die Lösungen einige Zeit sich selber überlassen, und zwar in beiden Versuchsreihen dieselbe Zeit, so daß im ganzen vom Beginn des Zutropfens bis zum Abschluß des Versuches die folgenden Zeiten verliefen: bei 3-n. HNO_3 1 Stde. 20 Min., bei 2-n. 2 Stdn., bei 1.5-n. 2 Stdn. 40 Min. und bei 1-n. 4 Stdn. Vorläufige Versuche hatten gezeigt, daß die Nitrierung in diesen Zeiten beendet sein konnte.

Nach Ablauf der gewünschten Zeit wurde die Reaktion durch Zufügen von 100 ccm 10-n. NaOH zum Stillstand gebracht. Die Trennung des *o*- und *p*-Nitro-phenols geschah durch Destillation mit Wasserdampf, nachdem die Lösung mit Essigsäure schwach sauer gemacht war, damit keine freie Mineralsäure in der Lösung vorhanden war. Diese Methode gestattet eine quantitative Abscheidung des *o*-Nitro-phenols²⁾. Im Rückstand verbleiben dann das *p*-Nitro-phenol und die kleine Menge *m*-Nitro-phenol; da die letztere nicht gesondert bestimmt wurde, ist sie in den Ziffern für das *p*-Nitro-phenol enthalten. Wegen der Flüchtigkeit der *o*-Verbindung wurde das Destillat in Natronlauge aufgefangen.

Im Destillat wurde das *o*-Nitro-phenol durch Titration mit Titantrichlorid nach Kolthoff und Robinson³⁾ ermittelt. Außerdem wurde eine Bestimmung durch Titration mit Brom vorgenommen. Das erste Verfahren, die Titration mit Titan, ist eine Bestimmung der Nitrogruppen, das zweite, die Titration mit Brom, eine Bestimmung der Phenylgruppen. Wenn beide Bestimmungen ausgeführt werden, ist es möglich zu berechnen, ob noch nicht nitriertes Phenol oder Dinitro-phenol zugegen ist. Der Verbrauch von TiCl_3 bzw. Br durch Phenol, Mononitro-phenol und Dinitro-phenol ist 0, 6, 12 bzw. 6, 4, 2 Äquivalente pro Mol. Wird der Verbrauch an TiCl_3 und Br auf Mononitro-phenol berechnet, und werden mit Br *a* Mol. Mononitro-phenol, mit TiCl_3 *b* Mol. gefunden, so ergibt sich, wenn *x*, *y* und *z* den Gehalt an Phenol, Mononitro-phenol und Dinitro-phenol bedeuten:

$$a > b: \frac{3}{2}x + y = a; y = b; x = \frac{2}{3}(a - b).$$

$$a < b: y + \frac{1}{2}z = a; y + 2z = b; y = \frac{4a - b}{3}; z = \frac{2}{3}(b - a).$$

²⁾ vergl. Hoeflake, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **36**, 35 [1916] und Arnall, Journ. chem. Soc. London **125**, 811 [1924]. ³⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **45**, 169 [1926].

Voraussetzung hierbei ist, daß nicht alle drei Molekülarten sich gleichzeitig in der Lösung befinden, und daß alles Phenol oder Dinitro-phenol in das Destillat übergegangen ist.

Die Titration mit Brom wurde in der folgenden Weise ausgeführt: 50 ccm des alkalischen, das *o*-Nitro-phenol enthaltenden Destillates werden in einen 500-ccm-Erlenmeyer-Kolben hineinpipettiert. Ein Überschuß von Bromid-Bromat-Mischung, ca. 0.1-n., bezogen auf Br, wird zugefügt, und der Kolben dann mit einem mit zwei Sicherheits-Trichtern versehenen Stopfen verschlossen. In dem einen Trichter befindet sich ein wenig KJ-Lösung, die durch einige Tropfen H_2SO_4 angesäuert ist, und durch den anderen werden 30 ccm verd. Schwefelsäure zugefügt. Es wird gut geschüttelt, um den Inhalt homogen zu machen. Nach 10–15 Min. werden durch denselben Trichter, durch welchen die Schwefelsäure zugefügt wurde, 10 ccm einer 20-proz. KJ-Lösung einfließen gelassen; die Bromdämpfe werden beim Schütteln von der KJ-Lösung absorbiert; die Trichter werden mit Wasser nachgespült, den Überschuß an Jod titriert man mit Thiosulfat. Francis und Hill⁴⁾ haben eine ähnliche Methode beschrieben. Sie empfehlen Alkohol als Lösungsmittel, der jedoch von Buxton und Lucas⁵⁾ durch Eisessig ersetzt worden ist. Ich fand, daß für Phenole verd. Natronlauge das bequemste Lösungsmittel ist.

Die Methode ist nicht exakt, da der Brom-Verbrauch vom Brom-Überschuß abhängt. Es ist deshalb notwendig, für jedes Phenol eine individuelle Korrektionskurve zu ermitteln; diese Kurven werden weiter unten mit den zugehörigen experimentellen Daten mitgeteilt.

Im Rückstand von der Wasserdampf-Destillation finden sich das *p*-Nitro-phenol und die Nebenprodukte der Nitrierung. Um diese Nebenprodukte, die in Wasser unlöslich sind, vom *p*-Nitro-phenol zu trennen, wird der Inhalt des Meßkolbens auf 2 l verdünnt, wodurch alles *p*-Nitro-phenol in Lösung geht. Diese Lösung wird durch ein bei 110° getrocknetes, gewogenes Filter filtriert; die Bodenkörper, d. h. die Kondensationsprodukte, werden bei 110° getrocknet und ebenfalls gewogen. Im Filtrat wird die Menge des *p*-Nitro-phenols durch Titration mit Brom bestimmt; auch hier ist eine kleine Korrektion anzubringen.

Über die Natur der Nebenprodukte ist sehr wenig bekannt; meist wird angenommen, daß es sich um Indophenol-Derivate, vielleicht Indophenol-oxyde, handelt. Um die Zusammensetzung dieser Kondensationsprodukte genauer zu bestimmen, habe ich, nachdem sie zunächst einer Reinigung unterzogen worden waren, einige Analysen ausgeführt. Die Reinigung bestand im Auflösen des Kondensationsproduktes in verd. Natronlauge und Wiederausfällen durch verd. Schwefelsäure. Nach dem Filtrieren und Auswaschen (das Filtrat war sulfat-frei) wurde bei 110° getrocknet.

Es wurde dann versucht, den Stickstoff nach Dumas zu bestimmen. Die Methode war jedoch in diesem Falle unbrauchbar, da die Substanz entweder verpuffte oder unvollständig verbrannte. Mehrere Bestimmungen gaben Resultate zwischen 3.5 und 6.2 % N. Die Stickstoff-Bestimmung nach Kjeldahl (2 g Benzoesäure im Destruktions-Gemisch) gab die folgenden Resultate: 0.2110, 0.1408 g Sbst. verbrauchten 9.38, 6.20 ccm 0.1000-n. HCl. Gef. 6.24, 6.17 % N.

⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 46, 2498 [1924].

⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 50, 249 [1928].

Die Verbrennungs-Analysen zeigten, daß die Substanz nicht ganz aschen-frei war, da ein unverbrennbarer Rest (etwa 1.5 %) im Schiffschen zurückblieb. Bei der Berechnung ist dieser Rest als anorganische Verunreinigung von der gewogenen Substanzmenge abgezogen worden. Die Resultate waren:

0.1555, 0.2066 g Sbst.: 0.3178, 0.4243 g CO₂, 0.0405, 0.0604 g H₂O.

Gef. 55.73, 56.00 % C, 2.89, 3.25 % H.

Die Mittelwerte sind 55.9 % C, 3.1 % H, 6.2 % N und 35.8 % O.

Außerdem habe ich untersucht, ob brom-substituierbare Wasserstoffatome oder acetylierbare Gruppen in den Produkten vorhanden waren:

Die Titration mit Brom zeigte, daß 1 durch Brom substituierbares Wasserstoffatom in 106—107 g Substanz vorhanden war.

Die Acetylierung wurde nach der Methode von Kehrman und Baumgartner⁶⁾ vorgenommen. Das Reaktionsprodukt war in Natronlauge löslich. Eine Titration mit Brom zeigte, daß 1 durch Brom substituierbares Wasserstoffatom in 141—143 g Substanz anzunehmen war.

Faßt man die Resultate der verschiedenen Untersuchungen zusammen, so kann folgendes gesagt werden: Die N-Bestimmung zeigte, daß 1 N-Atom in 225 g enthalten ist; die C-Bestimmung lehrte, daß die Substanz pro N-Atom 10—11 C-Atome enthält; die Titrations mit Brom ergaben, daß in der Substanzmenge, die 1 N-Atom enthält, 2 durch Brom substituierbare Wasserstoffatome vorhanden sind, während beim Acetat die Substanzmenge, die 1 N-Atom enthält, 2 acetylierbare Gruppen aufweist, und das Acetat selbst 2 durch Brom substituierbare Wasserstoffatome enthält.

Die empirische Zusammensetzung, unter Annahme, daß am Aufbau der Substanz 2 Moleküle Phenol teilnahmen, ist C₁₂H₈N_{1.1}O_{5.7}. Die Verbindung erscheint also stark sauerstoff-haltig (Indophenol ist C₁₂H₉NO₂). Vielleicht ist das primär gebildete Produkt nitriert (N = 1.1 statt 1), jedenfalls aber oxydiert worden. Dieser Oxydationsprozeß muß während der Nitrierung stattfinden, da eine Bildung von salpetriger Säure mit der Nitrierung parallel geht.

Bei der Diskussion der Nitrierungs-Ergebnisse darf man vielleicht annehmen, daß die Nebenreaktion des Prozesses in der Bildung von Indophenol besteht, wobei es zunächst noch unentschieden bleiben muß, ob es das fertig gebildete Nitro-phenol ist, welches das Indophenol liefert, oder ob es Zwischenprodukte der Nitrierung sind, die hierbei mitwirken.

Die Nitrierungs-Versuche.

In 250 g Phenol wurden 28 g Wasser gelöst. Die Lösung war homogen und erstarrte nicht bei gewöhnlicher Temperatur; die Zutropf-Pipette faßte 5.343 g dieser Lösung, entspr. 4.809 g oder 511.10⁻⁴ Mol. Phenol.

Die Korrekturen bei der Titration von *o*- und *p*-Nitro-phenol mit Brom wurden in folgender Weise bestimmt:

o-Nitro-phenol: In einem 500-ccm-Meßkolben wurden 1.288 g des Phenols unter Zusatz von 5 ccm 10-n. NaOH und 2 ccm Eisessig in Wasser gelöst. Die Lösung war schwach alkalisch; 50 ccm enthalten 0.000926 Mol. *o*-Nitro-phenol und verbrauchen theoretisch eine Brom-Menge, die 37.24 ccm 0.0995-n. Thiosulfat entspricht.

p-Nitro-phenol: In einem 500-ccm-Meßkolben wurden 0.781 g des Phenols unter Zusatz von 22 ccm 10-n. NaOH, 62.5 ccm 4-n. HNO₃ und 3 ccm Eisessig in Wasser gelöst. Diese Lösung ist schwach sauer; sie enthält in 50 ccm 0.000562 Mol. *p*-Nitro-phenol und verbraucht theoretisch eine Brom-Menge, die 22.06 ccm 0.0995-n. Thiosulfat entspricht.

⁶⁾ Helv. chim. Acta 9, 673 [1926].

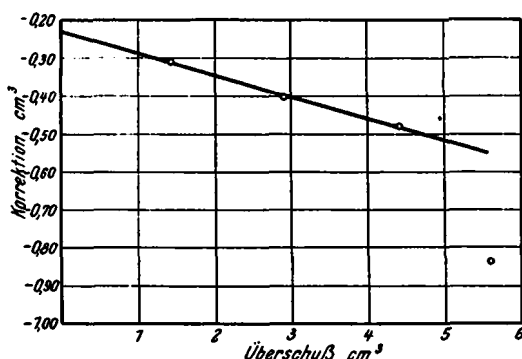
Tabelle I. Kontroll-Titrationen (Thiosulfat 0.0995-n.).

a) *o*-Nitro-phenol.

Bromlösung	ccm	24.97	26.00	27.00	28.00	29.00
~ Thiosulfat	„	38.95	40.56	42.12	43.68	45.24
Zurücktitriert	„	1.40	2.92	4.40	5.60	7.00
Verbraucht	„	37.55	37.64	37.72	38.08	38.24
Berechnet	„	37.24	37.24	37.24	37.24	37.24
Korrektur	„	-0.31	-0.40	-0.48	-0.84	-1.00

b) *p*-Nitro-phenol.

Bromlösung	ccm	16.05	17.00	18.00	19.00	20.00	21.00
~ Thiosulfat	„	25.02	26.52	28.08	29.64	31.20	32.76
Zurücktitriert	„	2.37	3.80	5.31	6.90	8.44	10.00
Verbraucht	„	22.65	22.72	22.77	22.74	22.76	22.76
Berechnet	„	22.06	22.06	22.06	22.06	22.06	22.06
Korrektur	„	-0.59	-0.66	-0.71	-0.68	-0.70	-0.70

Fig. 1: Korrekturkurve für die Titration des *o*-Nitro-phenols mit Brom.

Aus Tabelle I und Figur I ist zu entnehmen, daß die Korrektur beim *o*-Nitro-phenol mit dem Bromverbrauch steigt, beim *p*-Nitro-phenol aber, wenn der Überschuß 5–10 ccm 0.0995-n. Thiosulfat entspricht, konstant bleibt.

Die Genauigkeit der Trennungsmethode wurde an Mischungen von Phenol, *o*- und *p*-Nitro-phenol geprüft. Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und

den gefundenen Werten war, wie die nachstehenden Zahlen zeigen, ziemlich gut.

	Phenol	<i>o</i> -Nitro-phenol	<i>p</i> -Nitro-phenol
Ber.	12.8	70.3	74.0 Mol. 10^{-4}
Gef.	11.4	69.9	73.6 „

In Tabelle II sind die Resultate der Nitrierungen aufgeführt. Alle Versuche sind Doppelversuche. Um die Übereinstimmung bei diesen Doppelversuchen zu zeigen, sind zuerst zwei derselben angeführt, die so ausgewählt wurden, daß sie die schlechteste und die beste Übereinstimmung erkennen lassen.

Versuch 1—2: HNO_3 1.5-n., HNO_2 0.001-n., Dauer des Zutropfens $\frac{1}{2}$ Stde., Gesamtdauer der Versuche 2 Stdn. 40 Min.

Versuch 3—4: HNO_3 1.5-n., HNO_2 0.003-n., Dauer des Zutropfens $\frac{1}{2}$ Stde., Gesamtdauer der Versuche 2 Stdn. 40 Min.

	Vers. 1:	Vers. 2:	Vers. 3:	Vers. 4:
Phenol	3	5	3	4
<i>o</i> -Nitro-phenol	229	232	233	232
<i>p</i> -Nitro-phenol	234	229	238	240
Kondensationsprodukt	35	38	33	37
	501	504	507	513. 10^{-4} Mol.

Theoretisch 511.10^{-4} Mol.

In Tabelle II ist auch die Ausbeute an Kondensationsprodukt in Mol. angegeben. Diese Zahlen sind unter der Annahme des Indophenol-Molekulargewichts (199) berechnet. Da das „mittlere Molekulargewicht“ größer als 199 ist, werden die Zahlen etwas zu groß.

Tabelle II: Nitrierung von Phenol bei 25°.

Alle Zahlen bedeuten Mol. 10^{-4} . Theoretische Ausbeute 511.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
HNO ₃	HNO ₃	Zeit	Titan o	Brom o	Phenol	Kondens.- Prod.	o	p	Zusammen
1-n.	0.001-n.	1/2 Stde.	206	209	2	63	206	234	505
		3 Stdn.	213	231	12	53	213	234	512
	0.003-n.	1/2 Stde.	209	213	3	46	209	245	503
		3 Stdn.	209	227	12	40	209	238	499
					Mittel		209	238	505
1.5-n.	0.001-n.	1/2 Stde.	231	236	3	37	231	232	503
		2 Stdn.	231	245	9	28	231	236	504
	0.003-n.	1/2 Stde.	233	238	3	35	233	239	503
		2 Stdn.	233	248	10	29	233	238	510
					Mittel		232	236	507
2-n.	0.001-n.	1/2 Stde.	238	239	1	28	238	230	497
		1 1/2 Stdn.	245	245	0	22	245	231	498
	0.003-n.	1/2 Stde.	238	243	3	28	238	231	500
		1 1/2 Stdn.	244	247	2	28	244	234	508
					Mittel		241	232	501
3-n.	0.001-n.	1/2 Stde.	245	245	0	13	245	225	483
		1 Stde.	249	253	3	26	249	225	503
	0.003-n.	1/2 Stde.	249	254	3	21	249	226	499
		1 Stde.	251	259	5	21	251	225	502
					Mittel		249	225	497

Eine direkte Betrachtung der Tabelle II scheint zu zeigen, daß die Relation o/p mit der Salpetersäure-Konzentration zunimmt, und zwar in der Weise, daß es die Ausbeute an *o*-Nitro-phenol ist, die größer wird, während die Ausbeute an *p*-Nitro-phenol nur ein wenig abnimmt, viel weniger als die Abnahme an *o*-Nitro-phenol beträgt. Es wird jedoch so viel Kondensationsprodukt gebildet, daß man, ohne dieses zu berücksichtigen, kein zutreffendes Bild der Variationen bekommt.

Im voranstehenden wurde die Annahme gemacht, daß ein Kondensationsprodukt aus 1 Mol. Phenol und 1 Mol. Nitro-phenol (oder ein Zwischenprodukt) gebildet wird. Diese Annahme wird durch Betrachtung der Parallelversuche mit kurzer und mit langer Zutropf-Dauer des Phenols gestützt. Bei den Versuchen mit kurzer Dauer des Zutropfens darf man annehmen, daß ständig noch nicht nitriertes Phenol in der Lösung vorhanden ist, daß also die Wahrscheinlichkeit der Bildung des Kondensationsproduktes größer ist als in der anderen Reihe. Die Tabelle zeigt, daß, ausgenommen die Versuche mit 3-n. HNO₃, bei welchen wahrscheinlich eine Weinternitrierung des Kondensationsproduktes stattfindet, stets mehr Kondensationsprodukt in der ersten als in der zweiten Reihe gebildet wird. Dies bedeutet aber, daß ein gewisser Teil des Phenols, nämlich die Hälfte des Kondensationsproduktes,

gar nicht die Möglichkeit gehabt hat, Nitro-phenol zu bilden. Ferner ist ja bei den meisten Versuchen ein wenig noch nicht nitriertes Phenol gefunden worden. Die theoretische Ausbeute an Nitro-phenol ist also nicht 511×10^{-4} Mol., sondern $511 \times 10^{-4} - \text{Ph} - k/2$ (Ph = nicht nitriertes Phenol; k = Kon-

Tabelle III: Korrigierte Werte der Relation o/p-Nitro-phenol.

HNO ₃	HNO ₂	Zeit	$o + \frac{k}{2}$	p	$\frac{511}{\text{Ph} + \frac{k}{2}}$	$\frac{\%o}{\%o \text{ korrigiert}}$	$\frac{\%p}{\%p \text{ korrigiert}}$	o/p	o	$p + \frac{k}{2}$	$\frac{511}{\text{Ph} + \frac{k}{2}}$	$\frac{\%o}{\%o \text{ korrigiert}}$	$\frac{\%p}{\%p \text{ korrigiert}}$	o/p
	0.001-n.	1/2 Stde.	238	234	478	49.8	49.0		206	266	478	43.1	55.6	
1-n.		3 Stdn.	240	234	473	50.7	49.5		213	261	473	45.0	55.2	
	0.003-n.	1/2 Stde.	232	245	485	47.8	50.5		209	263	485	43.1	55.3	
		3 Stdn.	229	238	479	47.8	49.7		209	258	479	43.6	53.9	
		Mittel				49.0	49.7	0.99			Mittel	43.7	55.0	0.80
	0.001-n.	1/2 Stde.	250	232	490	51.0	47.3		231	251	490	47.1	51.2	
1.5-n.		2 Stdn.	245	236	488	50.2	48.4		231	250	488	47.3	51.2	
	0.003-n.	1/2 Stde.	251	239	491	51.1	48.7		233	257	491	47.5	52.3	
		2 Stdn.	248	238	487	50.9	48.9		233	253	487	47.8	52.0	
		Mittel				50.8	48.3	1.05			Mittel	47.4	51.7	0.92
	0.001-n.	1/2 Stde.	252	230	496	50.8	46.4		238	244	496	48.0	49.2	
2-n.		1 1/2 Stdn.	256	231	500	51.2	46.2		245	242	500	49.0	48.4	
	0.003-n.	1/2 Stde.	252	231	494	51.0	46.8		238	245	494	48.2	49.6	
		1 1/2 Stdn.	258	234	495	52.1	47.3		244	248	495	49.3	50.1	
		Mittel				51.3	46.7	1.10			Mittel	48.7	49.3	0.99
	0.001-n.	1/2 Stde.	252	225	505	49.9	44.6		245	232	505	48.5	45.9	
3-n.		1 Stde.	262	225	495	52.9	45.5		249	238	495	50.3	48.1	
	0.003-n.	1/2 Stde.	260	226	498	52.2	45.4		249	237	498	50.0	47.6	
		1 Stde.	262	225	496	52.9	45.5		251	236	496	50.6	47.6	
		Mittel				52.0	45.3	1.15			Mittel	49.9	47.3	1.06

densationsprodukt). Die andere Hälfte des Kondensationsproduktes ist zwar auch nicht zu Nitro-phenol geworden, sie war aber doch „auf dem Wege“ dazu, Nitro-phenol zu bilden. Ob diese Hälfte o- oder p-Nitro-phenol gebildet hätte, kann nicht mit Bestimmtheit gesagt werden; die großen Schwankungen in der o-Reihe, die mit denen beim Kondensationsprodukt antiparallel verlaufen, deuten darauf hin, daß hauptsächlich o-Nitro-phenol entstanden wäre.

Wenn man versucht, diese Korrektur einzuführen, so bleibt die bei jedem Versuch nitrierte Phenol-Menge nicht mehr dieselbe. Um vergleichbare Werte zu bekommen, kann man aber die prozentuale Ausbeute an o- und p-Nitro-phenol angeben. In Tabelle III ist diese Korrektur ausgeführt worden. Zuerst ist die Hälfte des Kondensationsproduktes dem o-Nitro-phenol hinzugefügt worden, dann dem p-Nitro-phenol. Dadurch sind zwei Grenzen angegeben, zwischen denen die wahre Ausbeute an o- und p-Nitro-phenol liegen muß. Mit Hilfe der Tabelle läßt sich auch einiges über die Einflüsse der Variationen in der Konzentration der Salpetersäure und der salpetrigen Säure aussagen: Es zeigt sich, daß die Konzentration der salpetrigen Säure keinen nennenswerten Einfluß auf das Mengen-Verhältnis zwischen den beiden Isomeren hat. Dagegen wirkt eine Vergrößerung der Salpetersäure-Konzentration zugunsten der Bildung des o-Nitro-phenols, gleichgültig in welcher Weise die Korrektur ausgeführt wird.

In einer späteren Mitteilung sollen einige theoretische Schlüsse aus diesem Versuche gezogen werden. Als praktisches Hauptresultat kann aber schon jetzt gesagt werden, daß bei der Nitrierung von Phenol mit Salpetersäure von der Konzentration 1-n. bis 3-n. bei 25° annähernd gleiche Mengen *o*- und *p*-Nitro-phenol gebildet werden. Das Verhältnis *o/p* scheint mit der Salpetersäure-Konzentration schwach anzusteigen.

Chem. Laborat. d. Universität Kopenhagen Mai 1930.

235. Isaak Kaplan: Geeigneter Indicator zur Titration aromatischer Oxy-säuren und ihrer Substitutionsprodukte bzw. ihrer Ester.

(Eingegangen am 15. Mai 1930.)

Die besondere Eignung des *p*-Oxy-benzoesäure-methylesters zur Desinfektion und Konservierung veranlaßte die eingehende Erforschung der Homologen und Substitutionsprodukte desselben hinsichtlich der Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution, physikalischen Eigenschaften und der Wirkung chemischer Körper auf Mikroorganismen¹⁾.

Bisher ist die ganze Reihe von Estern der *p*-Oxy-benzoesäure und ihrer Substitutionsprodukte auf ihre Verseifungs-Geschwindigkeit noch nicht untersucht worden, da wir keinen geeigneten Indicator hatten, die Phenolgruppe dieser Körper titrimetrisch zu bestimmen. Die Versuche, die Säure mit Kalilauge zu titrieren unter Verwendung von alkohol. 1-proz. Phenol-phthalein-Lösung als Indicator, waren erfolglos. Der Umschlag von farblos auf rot erfolgt erst später, als der theoretischen Berechnung entspricht. Außerdem ist der Umschlag nicht scharf wie bei der Titration starker Säuren mit starken Basen, sondern die Lösung färbt sich allmählich rosa und wird erst nach Zugabe von mehreren ccm Kalilauge rot. Die Ursache für dieses Verhalten ist wohl darin zu suchen, daß die freie Phenol-Hydroxylgruppe einen Einfluß bei der Titration hat, denn sie reagiert schwach sauer und verbraucht daher auch einen Teil der Kalilauge zur Phenolat-Bildung. Daher wurden Versuche mit einer Reihe anderer Indicatoren angestellt, die einen größeren p_1 -Wert als Phenol²phthalein haben.

Von allen uns zur Verfügung stehenden Indicatoren war bis jetzt noch kein geeigneter gefunden worden. Die Verwendung von Alizarin gelb R als Indicator ist durchaus zu verwerfen, da der Umschlag (von gelb in gelb-orange) nicht scharf ist, sondern die Lösung sich allmählich färbt. Außerdem ist Alizarin gelb für eine ganze Reihe von Substitutionsprodukten, wie z. B. solche mit NO₂ im Kern, die eine gelbe Eigenfarbe besitzen, völlig ungeeignet, da ein Umschlag überhaupt nicht wahrnehmbar ist.

Nun habe ich aus der Farbstoffgruppe „Nilblau“ in dem Nilblau-chlorid²⁾ einen vorzüglichen Indicator gefunden (2–3 Tropfen der 0.1-proz. wäßrigen Lösung des Farbstoffes ist die von mir angewendete Menge für

¹⁾ Th. Sabalitschka, Dietrich u. Böhm, Pharmaz. Ztg. 71, 834 [1926].

²⁾ Bezüglich der bisherigen Verwendung siehe C. 1920, II 114, 1921, IV 3; Biochem. Ztschr. 117, 70, 73, 75, 82 (C. 1921, III 271), 119, 17 (C. 1921, III 852); C. 1921, I 544; Dtsch. Reichs-Pat. 314859, 315101 (C. 1919, IV 1080, 1130), 1920, I 897.