

Mitteilung aus dem Institut für technische Chemie der Kaiserlich-Japanischen Universität in Kioto

Konstitution und Reaktionsfähigkeit

XV. Mitteilung:

Reaktionskinetische Untersuchung der Nitrierung aromatischer Verbindungen in Schwefelsäure

Von Karl Lauer und Ryohei Oda

Mit 4 Figuren

(Eingegangen am 7. November 1935)

Die Nitrierung aromatischer Verbindungen reaktionskinetisch zu verfolgen und daraus Aufschluß über den eigentlichen Reaktionsverlauf der Nitrierung zu gewinnen, war der Ausgangspunkt dieser Arbeit.

Alle bisher unternommenen Versuche, die Nitrierung in organischen Lösungsmitteln zu untersuchen, sind ergebnislos geblieben¹⁾. Im allgemeinen wurde festgestellt, daß die Reaktion mit der Zeit stark abfällt, ohne daß eine einfache Erklärung gegeben werden kann. Es ist fraglos, daß das entstehende Reaktionswasser mit diesem Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit zusammenhängt, doch in welcher Weise, ist nicht erkannt worden. Auch alle von uns unternommenen Versuche in den verschiedensten Lösungsmitteln führten zum erwähnten, unbefriedigenden Ergebnis.

Es besteht die Möglichkeit, zu brauchbaren Ergebnissen zu gelangen, wenn die Nitrierung vorläufig einmal in einem Lösungsmittel ausgeführt wurde, das stark wasserbindende Wirkung hat. Wir haben zuerst an die Nitrierung in Essig-

¹⁾ Z. B. Ann. Chem. 224, 283 (1884); Ztschr. phys. Chem. 2, 676 (1888); Rec. Trav. chim. Pays-Bas. 18, 261; 19, 79, 188 u. 364; 20, 206 u. 352; Ztschr. phys. Chem. 59, 605 (1907); Monatsh. Chem. 35, 85 (1914) usw.

säureanhydrid gedacht, als uns die Arbeit von F. H. Cohen und J. P. Wibaut¹⁾ erreichte, welche bei Versuchen zu Nitrierung des Benzols in Essigsäureanhydrid fanden, daß auch in diesem Medium sehr komplizierte Verhältnisse vorliegen.

Wir haben daher die Nitrierung in Schwefelsäure vorgenommen, zumal bereits vor langer Zeit H. Martinsen²⁾ bei der Nitrierung von Nitrobenzol in Schwefelsäure angenähert Konstanten erhalten hatte.

Sehr überraschend für uns war, daß wir auch bei unseren Versuchen, bei denen wir Anthrachinon als aromatische Komponente verwendeten, die schon von Martinsen beobachtete Tatsache fanden, daß die in alle Lehr- und Handbücher³⁾ aufgenommene Behauptung nicht zutrifft, wonach die Nitrierung durch Schwefelsäure erleichtert oder beschleunigt wird. Allgemein findet man die Ansicht vertreten, daß die Schwefelsäure infolge ihrer wasserbindenden Kraft die genannte Wirkung haben soll.

Wir haben das Anthrachinon für das Studium der Nitrierung herangezogen, weil das Anthrachinon erstens nur ein einziges Nitrierungsprodukt, nämlich das 1-Nitroanthrachinon, gibt und weil ferner die analytische Bestimmung des Reaktionsverlaufes besonders einfach ist, wodurch Fehlerquellen weitgehend ausgeschaltet werden, die sonst die reaktionskinetische Untersuchung von Substitutionsvorgängen sehr erschweren. Die Aufarbeitung der Versuche erfolgte durch Eingießen in Wasser, Filtrieren, Trocknen des Unlöslichen und Wägen. Die Gewichtszunahme des Anthrachinons ist durch eingetretene Nitrogruppen verursacht, wodurch sich der Verlauf der Reaktion einfach berechnen läßt.

In Tab. 1 (S. 190) sind die von uns ermittelten Reaktionsgeschwindigkonstanten der Nitrierung mittels Kaliumnitrat zusammengestellt. Das Kaliumnitrat wurde verwendet, um die Konzentration der Schwefelsäure möglichst genau einhalten zu können.

¹⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas. **54**, 409 (1935).

²⁾ Ztschr. phys. Chem. **50**, 385 (1905).

³⁾ Z. B.: J. Houben, Meth. org. Chem. II. Aufl., Leipzig 1924 Bd. IV, S. 132; L. Gattermann, H. Wieland, Prax. org. Chem., 21. Aufl., Leipzig/Berlin 1928, S. 152ff.; P. Karrer, Lehrb. org. Chem., Leipzig 1928, S. 404, usw.

Durch entstehendes Reaktionswasser wird die Konzentration einer 95-prozent. Schwefelsäure bei unseren Ansätzen nur um 0,2% herabgesetzt. Bei den Versuchen mit 87-prozent. Schwefelsäure mußte in größerer Verdünnung gearbeitet werden, da die Löslichkeit des Anthrachinons in dieser Säure gering ist. Es wurden natürlich Kontrollversuche ausgeführt, um festzustellen, daß eine Konzentrationsänderung des Ansatzes ohne Einfluß auf die Geschwindigkeitskonstante ist. Alle Versuche

wurden mit äquimolekularen Mengen der Komponenten ausgeführt.

In Tab. 2 (S. 190) sind die unter Verwendung von Salpetersäure ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zusammengefaßt. Für diese Versuche wurde eine hochkonzentrierte Salpetersäure verwendet und auf die durch ihren Wassergehalt eintretende Verdünnung der Schwefelsäure Rücksicht genommen.

Eine bessere Übersicht über die vorliegenden Verhältnisse geben die Figg. 1 u. 2. In Fig. 1 ist die Abhängigkeit der

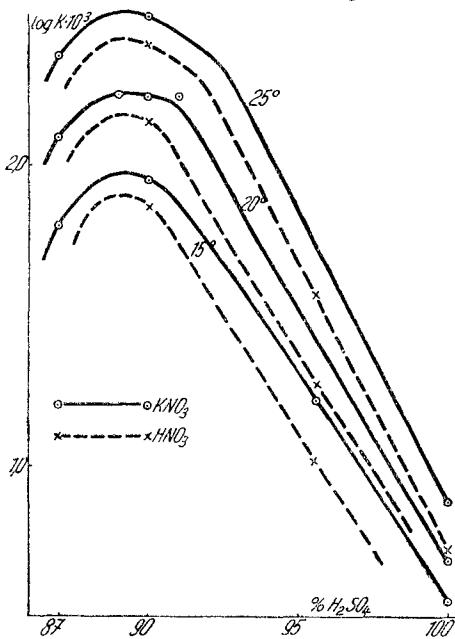


Fig. 1

Reaktionsgeschwindigkeit von der Schwefelsäurekonzentration für drei Temperaturen und für die Nitrierung mittels Salpetersäure und Kaliumnitrat dargestellt. Man erkennt das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit in allen Fällen beim Arbeiten in etwa 89-prozent. Schwefelsäure. Weiter erkennt man ganz allgemein, daß die Nitrierung mit Salpetersäure langsamer verläuft als mit Kaliumnitrat. Auf diese Erscheinung wird im zweiten Teil dieser Arbeit eingegangen werden.

In Fig. 2 sind die log. der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $1/T$ aufgetragen. Man erkennt zuerst die gute

Übereinstimmung mit der Forderung, daß bei Gültigkeit der für die Auswertung der Konstanten gegebenen Bedingungen, die Konstanten auf einer Geraden liegen müssen. Aus dem Neigungswinkel der Geraden läßt sich die Aktivierungswärme der Reaktion bestimmen¹⁾. Hier sei auf einen bedauerlichen Druckfehler in der damaligen Veröffentlichung hingewiesen. Die auf S. 269, Bd. 142 unten befindliche Endgleichung muß natürlich lauten: $q = \text{tang. } Q \cdot 5000 \cdot R / 0,4343$, wie sich aus

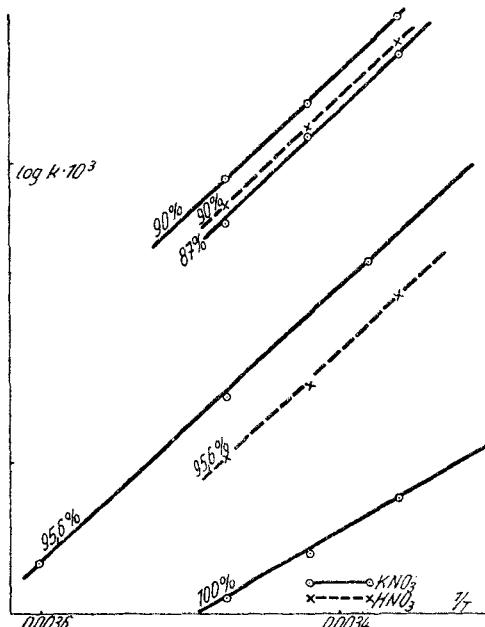


Fig. 2

der Umformung der vorhergehenden Gleichung ohne weiteres ergibt.

Die mit Hilfe der genannten Formel aus der Fig. 2 berechneten Aktivierungswärmern und Aktionskonstanten sind in Tab. 7 (S. 192) enthalten. Man sieht, daß sowohl die Nitrierung mit Salpetersäure wie die mit Kaliumnitrat in den Schwefelsäuren von 87—95,6% Gehalt mit übereinstimmender Aktivierungswärme von etwa 21 650 cal verläuft, daß hingegen die Akti-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 142, 258 (1935).

vierungswärme der Nitrierung in Schwefelsäure-Monohydrat bedeutend niedriger ist, nämlich 13300 cal.

Die Aktionskonstanten sind bei den Versuchen in wasserhaltiger Schwefelsäure untereinander deutlich verschieden, woraus sich der verschieden rasche Verlauf der Nitrierung erklärt. Die Unterschiede in den Aktionskonstanten sind nicht sehr beträchtlich, man darf sie aber dennoch als sehr aufschlußreich betrachten, weil die auf diese Weise ermittelten Werte weit genauer sind, als die aus den Konstanten direkt berechneten.

Die Aktionskonstante der Nitrierung in wasserfreier Schwefelsäure ist wesentlich kleiner als die für wasserhaltige Säuren und diese Tatsache ist in Wirklichkeit die Ursache für die niedrige Reaktionsgeschwindigkeit, obwohl die Aktivierungswärme niedrig ist.

Aus unseren Beobachtungen und denen Martinsens ergibt sich, daß allgemein bei der Nitrierung aromatischer Verbindungen in Schwefelsäure dieselben Erscheinungen auftreten und daß demnach zwei grundsätzlich verschiedene Reaktionsabläufe hierbei auftreten.

Wir haben die Messungen Martinsens zur Berechnung der Aktivierungswärmen und Aktionskonstanten der Nitrierung des Nitrobenzols benutzt und grundsätzliche Übereinstimmung mit unseren Beobachtungen festgestellt. In Tab. 8 (S. 192) sind die Ergebnisse der Berechnungen dargestellt. Die Werte bei Verwendung von 95-prozent. Schwefelsäure sind nicht genügend genau, wie selbst Martinsen zugibt, der die Konstante für 0° als unsicher bezeichnet. Bei einer geringen Verschiebung der Geschwindigkeitskonstante nach oben, erhält man auch hier mit den übrigen übereinstimmende Werte. Vor allem die Ergebnisse unserer viel genaueren Messungen am Anthrachinon lassen diese Überlegungen zu. In Fig. 3 ist die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Schwefelsäurekonzentration gegeben, wobei sich die weitgehende Ähnlichkeit der Nitrierung des Nitrobenzols und Anthrachinons zeigt. Wir glauben voll auf berechtigt zu sein, die an diesen beiden aromatischen Verbindungen gefundenen Übereinstimmungen allgemein auf die Nitrierung aromatischer Verbindungen in Schwefelsäure übertragen zu dürfen.

Aus der Übereinstimmung der Werte der Aktivierungswärmen für die Nitrierung in verschiedenen konzentrierter, wasserhaltiger Schwefelsäure ergibt sich als erste Folgerung, daß in allen diesen Fällen die Reaktionspartner dieselben sind. Natürlich ist die Aktivierungswärme der Nitrierung des Nitrobenzols eine andere als die der Nitrierung des Anthrachinons, weil die Aktivierungswärme die Energiezustände beider Reaktionspartner enthält und diese für Nitrobenzol und Anthrachinon verschieden sein werden.

Die Tatsache, daß die Aktivierungswärme der Nitrierung in wasserfreier Schwefelsäure bedeutend geringer ist, als die

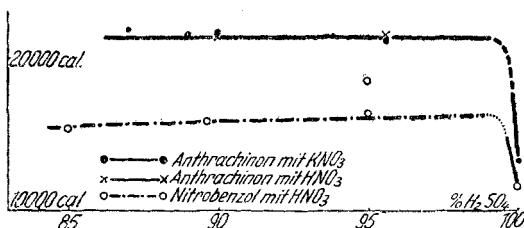


Fig. 3

in wasserhaltiger, zeigt, daß in wasserfreier Schwefelsäure eine andere Form der Salpetersäure nitrierend wirkt und zwar eine energiereichere bzw. reaktionsfähigere Salpetersäure.

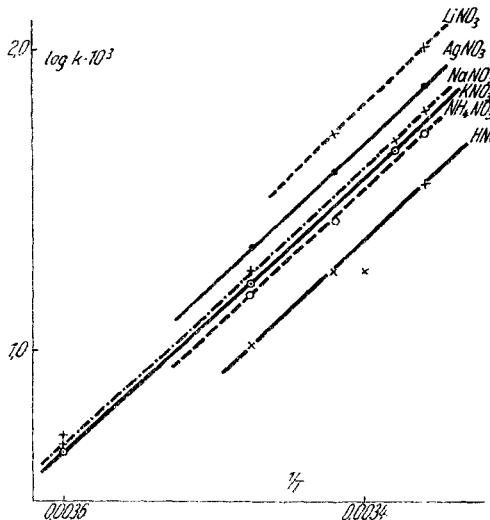
Eine Entscheidung der Frage, welchen Bau die beiden verschiedenen Formen der Salpetersäure haben, ist nicht leicht zu treffen. Im dritten Teil dieser Arbeit soll gezeigt werden, daß sich auf Grund unserer bisherigen Arbeiten verschiedene wichtige Erkenntnisse über den Verlauf der Nitrierung gewinnen lassen.

Die Tatsache, daß die Nitrierungsgeschwindigkeit in wasserhaltiger Schwefelsäure bestimmt ist durch die Aktionskonstante, läßt erkennen, daß zwischen 89 und 100-prozent. Schwefelsäure die eine Form der Salpetersäure, und zwar die weniger energiereiche, ständig mit steigender Schwefelsäurekonzentration abnimmt und bei 100-prozent. Schwefelsäure praktisch verschwunden ist. Ebenso nimmt diese Form der Salpetersäure von 89-prozent. Schwefelsäure nach starker verdünnten Säuren hin rasch ab, wobei jedoch die Ursache der Abnahme eine andere sein muß.

II. Teil

Die Wirkung von Bisulfaten auf den Ablauf der Nitrierung

Die aus den Tab. 1 und 2, sowie aus den Figg. 1 und 2 zu entnehmende Erscheinung, daß die Nitrierung mit Salpetersäure langsamer verläuft als mit Kaliumnitrat, ist auf den ersten Blick sehr eigenartig. Nachdem einmal festgestellt war, daß die Aktionskonstanten für die Reaktionsgeschwindigkeit verantwortlich sind und nachdem sichergestellt war, daß weder die Verdünnung durch in der Salpetersäure anwesendes Wasser oder katalytische Wirkung von salpetriger Säure die Ursache

Fig. 4. H_2SO_4 : 95,6-prozentig

für diesen Unterschied ist, blieb nur die Möglichkeit, anzunehmen, daß eine katalytische Wirkung des entstehenden Kaliumsulfats vorliegt. Diese Vorstellung wurde nur widerstrebend als Arbeitshypothese angenommen.

Eine Reihe von Versuchen mit verschiedenen Nitraten wurde schließlich ausgeführt, wobei sich einwandfrei ergab, daß das Kation des verwendeten Nitrats einen deutlichen und eindeutigen Einfluß auf den Reaktionsverlauf hat. In der Tab. 3 (S. 191) sind die gefundenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zusammengestellt, in Fig. 4 sind die $\log k$ -Werte gegen $1/T$ aufgetragen und in Tab. 7 (S. 192) sind die ermittelten Aktivierungs-

wärmen und Aktionskonstanten wiedergegeben, aus denen man weitgehende Übereinstimmung der Aktivierungswärmen erkennt. Auch hier sind demnach die Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit auf Verschiedenheit der Aktionskonstanten zurückzuführen.

Daß sich bei der Herstellung der Lösung des Nitrats in Schwefelsäure sogleich das Bisulfat und freie Salpetersäure bilden, ist unzweifelhaft. Es war daher die Vorstellung nur schwer haltbar, daß das Bisulfat katalytisch wirksam sein konnte, d. h. direkt in die Reaktion eingreifen würde. Wir haben daher angenommen, daß die Wirkung der Bisulfate darin besteht, daß sie in der Schwefelsäure anwesendes Schwefeltrioxyd binden, damit die Konzentration der Schwefelsäure mindern, was mit einer Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit verbunden sein muß, wie die im ersten Teil behandelten Versuche zeigen. Wir haben in früheren Arbeiten gezeigt, daß man auch in wasserhaltiger Schwefelsäure mit der Anwesenheit von Schwefeltrioxyd rechnen muß¹⁾ und es ist fraglos, daß die eigenartigen Erscheinungen bei der Nitrierung auf die Anwesenheit dieses Schwefeltrioxyds zurückzuführen sind. So gelang es z. B. bei Verwendung einer Schwefelsäure, die 5% freies Schwefeltrioxyd enthielt, überhaupt nicht, unter den bei den übrigen Versuchen angewandten Bedingungen eine Nitrierung festzustellen. Wir haben ferner die in Tab. 6 (S. 191) wiedergegebene Versuchsreihe ausgeführt, bei der als Lösungsmittel ein mit 10% des Gewichtes Äthylalkohol verdünntes Schwefelsäuremonohydrat verwendet wurde. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Nitrierung in diesem Lösungsmittel entspricht nicht der in 90-prozent. Schwefelsäure, sondern der eines in etwa 93,5-prozent. Schwefelsäure ausgeführten Versuches, da Äthylalkohol infolge seiner schwächer dissoziierenden Kraft natürlich in viel höherer Konzentration noch die Anwesenheit von Schwefeltrioxyd zu lassen wird als Wasser.

Wir haben ferner die in den Tab. 4, 5 u. 9 (S. 191 u. 192) wiedergegebenen Versuche ausgeführt, bei denen außer dem zur

¹⁾ Dies. Journ. [2] 142, 271 (1935); vgl. hierzu auch über die Wirkung von Sulfaten bei der Sulfurierung mit Oleum, dies. Journ. [2] 130, 248 ff. (1931).

Anwendung gelangenden Nitrat je 0,5 Mol. eines Bisulfates zugegeben wurde. Natriumbisulfat erhöht bei Verwendung von Natriumnitrat die Geschwindigkeitskonstante um etwa 3,7, bei Verwendung von Kaliumnitrat um etwa 4,5, während Kaliumbisulfat bei Verwendung von Kaliumnitrat die Konstante um etwa 16 erhöht. Die Beschleunigung der Reaktion bei Verwendung von Natriumnitrat statt Kaliumnitrat, also der Unterschied der Geschwindigkeitskonstanten beträgt etwa 2,7. Das Natriumbisulfat ist demnach wirksamer als das Kaliumbisulfat, weshalb bei Verwendung von Natriumnitrat die gefundenen Erhöhungen kleiner sind als bei Verwendung von Kaliumnitrat, bei dem noch mehr Schwefeltrioxyd nicht gebunden ist.

Die „katalytische“ Wirkung der Natriumbisulfate auf die Nitrierung in wasserhaltiger und wasserfreier Schwefelsäure beruht demnach wahrscheinlich auf der Bildung von Pyrosulfat oder ähnlichen Komplexen, die nicht an sich bei der Nitrierung wirksam sind, sondern nur die Konzentration des Lösungsmittels verändern.

Die Wirkungsreihe der Kationen ist identisch mit der Neigung ihrer Bisulfate zur Bildung des Pyrosulfates. Die Reihe lautet: H, NH₄, K, Na, Ag, Li.

III. Teil

Zur Theorie der Nitrierung

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde festgestellt, daß die Nitrierung aromatischer Verbindungen in wasserhaltiger Schwefelsäure mit einer bestimmten Aktivierungsenergie verläuft, daß jedoch die Aktionskonstanten sich mit der Konzentration der Schwefelsäure ändern, wobei eine Schwefelsäure von etwa 89% Gehalt die höchste Aktionskonstante zeigt, während diese nach beiden Seiten zu mit Konzentrationsänderungen abnimmt.

Aus der Übereinstimmung der Aktivierungswärmen bei allen diesen Versuchen ergibt sich, daß sie in gleicher Weise ablaufen, d. h., daß die beiden Reaktionspartner auch bei Wechsel der Lösungsmittelform unverändert bleiben. Es bleibt demnach noch zu überlegen, weshalb sich die Aktionskonstanten ändern.

Bei Verwendung wasserfreier Schwefelsäure als Lösungsmittel finden wir eine ganz andere Aktivierungsenergie und

Aktionskonstante, und zwar werden beide Werte um vieles niedriger. Die Nitrierung in wasserfreier Schwefelsäure muß demnach in anderer Weise verlaufen als die in wasserhaltiger, so daß man, da sich die organische Komponente nicht nennenswert ändern kann, eine zweite Form der Salpetersäure annehmen muß.

A. Hantzsch hat die Formen der Salpetersäure eingehend untersucht und dabei folgende, für unsere Überlegungen wesentliche Feststellungen gemacht¹⁾:

1. In absoluter Salpetersäure ist in der Hauptsache die Pseudo-Salpetersäure $\text{HO} \cdot \text{NO}_2$ enthalten, daneben noch das Nitroniumnitrat $[\text{N}(\text{OH})_3] \cdot (\text{NO}_3)_2$.

2. In stark konz. Schwefelsäure, vor allem in wasserfreier Schwefelsäure ist in der Hauptsache das Nitroniumsulfat $[\text{N}(\text{OH})_3] \cdot (\text{SO}_4\text{H})_2$ anwesend.

3. Durch Zugabe von Wasser zur Lösung von Salpetersäure in wasserfreier Schwefelsäure bis zu etwa 95 % Schwefelsäure verändert sich das Spektrum nicht, sondern verschiebt sich nur etwas.

4. Das Spektrum der absoluten Salpetersäure gleicht sehr stark dem Spektrum einer Lösung von Salpetersäure in etwa 40-prozent. Schwefelsäure.

Nimmt man diese Beobachtungen als zu Recht bestehend an, dann erfolgt die Nitrierung in wasserfreier Schwefelsäure demnach durch die Salpetersäure in Form des Nitroniumsulfates. Das eigentlich nitrierende Agens wäre demnach das Nitroniumion $[\text{N}(\text{OH})_3]^{..}$.

Sodann ergibt sich für die Nitrierung in wasserhaltiger Schwefelsäure unter Berücksichtigung der Ähnlichkeit der Spektren mit dem der absoluten Salpetersäure, sowie deren Zusammensetzung, daß hier die Pseudo-Salpetersäure $\text{HO} \cdot \text{NO}_2$ wirksam ist bzw. in der Hauptsache wirksam ist.

Wir werden folgende Zustände in schwefelsauren Lösungen der Salpetersäure anzunehmen haben:

a) unter 89 % Schwefelsäure mit zunehmender Wassermenge abnehmende Mengen Pseudosalpetersäure neben echter

¹⁾ Ber. 58, 941 (1925).

Säure, wovon nur die Pseudosalpetersäure nitrierend wirksam sein kann.

- b) Von 89-prozent. bis etwa 98-prozent. Schwefelsäure mit der Konzentration langsam zunehmende Mengen Nitroniumsulfat neben viel Pseudosalpetersäure.
- c) Von etwa 98-prozent. Schwefelsäure bis 100-prozent. Schwefelsäure stark ansteigende Mengen Nitroniumsulfat.
- d) In rauchender Schwefelsäure fast ausschließlich Nitroniumsulfat.

Wir dürfen demnach für die Nitrierung in wasserfreier Schwefelsäure annehmen, daß in der Hauptsache das Nitroniumion reagiert und dieser Reaktion die niedrigen Aktivierungswärmen zuschreiben. Die ebenfalls sehr niedrige Aktionskonstante erklärt sich dann vollkommen daraus, daß das Stickstoffatom des Ions durch die drei Hydroxyle stärker abgeschirmt ist als durch die beiden Sauerstoffe des NO_2 der Pseudosalpetersäure, so daß der „empfindliche Bezirk“ wesentlich kleiner geworden ist.

Das Nitroniumkation trägt zwei positive Ladungen, ohne daß der Stickstoff stark kationoide Natur besitzt. Es ist demnach Nitrierung hauptsächlich an anionoiden Stellungen, d. h. nach den Substitutionsregeln zu erwarten.

Die Nitrierung in wasserhaltiger Schwefelsäure als Lösungsmittel verläuft in der Hauptsache so, daß die Pseudosalpetersäure wirksam ist. Bei Verwendung schwächer als 89-prozent. Schwefelsäure dürfte ausschließlich die Pseudosalpetersäure nitrieren, wobei sich die Abnahme der Aktionskonstante mit der Abnahme der Menge Pseudosalpetersäure erklärt. Die Abnahme der Aktionskonstante bei weniger verdünnten Schwefelsäuren als Lösungsmittel erklärt sich gleichfalls durch die Abnahme der vorhandenen Menge Pseudosalpetersäure, die hier aber auf Kosten von Nitroniumsulfat erfolgt.

Die Nitrierung in wasserhaltiger Schwefelsäure wird demnach durch die Menge der anwesenden Pseudosalpetersäure bestimmt, wobei eine Schwefelsäure von etwa 89% Gehalt den Höchstgehalt an dieser enthält. Die von diesem Punkt an zu beobachtende Abnahme der Aktionskonstante nach beiden Seiten wird bewirkt durch eine Abnahme der Anzahl reaktionsfähiger Moleküle.

Auch die durch Zerfall der Pseudosalpetersäure entstehende kationoide Nitrogruppe muß in erster Linie an anionoiden Kohlenstoffen wirksam werden. Trotzdem ist gerade bei der Nitrierung die abnormale Substitution an kationoiden Kohlenstoffen zu beobachten¹⁾. Es schien daher wünschenswert, festzustellen, welche der beiden reaktionsfähigen Formen der Salpetersäure in der Hauptsache zur Bildung der abnormalen Nitrierungsprodukte führt.

Wir haben daher Nitrobenzol bei 15° in 90- und 100-proz. Schwefelsäure mit Kaliumnitrat nitriert und die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte nach A. F. Holleman untersucht²⁾. Es ergab sich die Tatsache, daß die Bildung des o-Dinitrobenzols in der wasserfreien Schwefelsäure stark zugenommen hat, wie folgende Tabelle zeigt:

Konz. der Schwefelsäure	Dinitrobenzol in %			$\Sigma o + p$
	<i>o</i>	<i>m</i>	<i>p</i>	
90,0	8,3	88,3	3,4	11,7
100,0	11,6	86,2	2,2	13,8

Man wird sich also den Verlauf der Nitrierung in wasserhaltiger Schwefelsäure so vorzustellen haben, daß sich 1 Mol. Salpetersäure in Form der Pseudosalpetersäure an eine Doppelbindung des aromatischen Moleküls anlagert, worauf unter Abspaltung von Wasser die Nitroverbindung entsteht. Diese Anlagerung erfolgt in der Hauptsache so, daß die Nitrogruppe an einen anionoiden Kohlenstoff kommt.

Sehr eigenartig erscheint die Tatsache, daß das Nitroniumkation mehr abnormales Nitrierungsprodukt, also Reaktion an kationoiden Stellungen, zeigt, während doch eigentlich Reaktion an anionoiden Stellungen zu erwarten ist. Gerade diese Erscheinungen scheinen uns jedoch ein Beweis für die Richtigkeit der Elektronentheorie organischer Reaktionen zu sein. In der bereits erwähnten Arbeit³⁾ war gezeigt worden, daß die Ursache der abnormalen Nitrierung aromatischer Verbindungen in der

¹⁾ Dies. Journ. 143, 127 (1935).

²⁾ Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern, Leipzig 1910.

³⁾ Dies. Journ. 143, 129 (1935).

besonderen Eigenschaft in Salpetersäure zu suchen ist, sowohl die kationoide als auch die anionoide Nitrogruppe liefern zu können. Da unter den Ausdrücken anionoid und kationoid nicht ein Ionenzustand verstanden werden darf, sondern nur die Neigung, Elektronen abzugeben bzw. aufzunehmen, kann man die abnormale Nitrierung nun ohne Zwang erklären.

Die Nitrierung des Nitrobenzols erfolgt in der Hauptsache durch die Pseudosalpetersäure, die wohl weitgehend zum meta-Dinitrobenzol führt. Arbeitet man in sehr konz. Schwefelsäure als Lösungsmittel, dann erfolgt die Nitrierung weitgehend durch das Nitroniumion. Dieses ist ein Kation, d. h. besitzt zwei freie Elektronen, wobei jedoch die Neigung zur Abgabe dieser Elektronen sehr groß sein wird, d. h. der metallische Charakter des Stickstoffs sehr klein ist. Nun sind die kationoiden Stellungen des aromatischen Moleküls Stellungen, die Elektronen anziehen, so daß sich die Neigung des Nitroniumions Elektronen abzugeben mit dieser elektronenaufnehmenden Neigung der kationoiden Stellungen vereinigen wird und eben die Substitution in den ortho- und para-Stellungen erfolgt.

Daneben wird noch die normale Nitrierung durch die Pseudosalpetersäure erfolgen und teilweise auch normale Nitrierung durch das Nitroniumion.

Es handelt sich bei diesen Vorgängen um ein Nebeneinander verschiedener Reaktionsarten, wie es sich auch schon aus den verschiedenen Temperaturkoeffizienten der ortho-, para- und meta-Substitution ergibt. Nach dieser Kenntnis der Vorgänge erkennt man auch ohne weiteres, weshalb die abnormale Nitrierung immer dann besonders deutlich zu beobachten ist, wenn die anionoide Reaktionsfähigkeit des aromatischen Moleküls stark herabgesetzt ist.

Der eigentliche Reaktionsverlauf wird demnach weitgehend beeinflußt vom Zustand aller Stellungen des aromatischen Moleküls. Es ist uns gelungen, in einer Versuchsreihe zu zeigen, daß nicht nur die bisherigen Überlegungen richtig sind, sondern daß die Nitrierung über eine vorhergehende Anlagerung der Salpetersäure erfolgen muß. Die Nitrierung des Anthrachinons in rauchender Schwefelsäure von etwa 5% Schwefeltrioxydgehalt konnte, wie bereits erwähnt, nicht gemessen werden, da keine Gewichtszunahme des Anthrachinons

erfolgte, sondern im Gegenteil eine Gewichtsabnahme. Wir vermuteten zuerst, daß wir ein nicht genügend gereinigtes Anthrachinon für diese Versuche verwendet hätten, so daß beim Behandeln mit Säure und Waschen mit Wasser etwas aus dem Anthrachinon herausgelöst worden wäre. Nachdem aber das Anthrachinon für alle Versuche gleichmäßig gereinigt worden war und unsere Vorstellungen über den Reaktionsverlauf sich geklärt hatten, sahen wir in diesen Versuchen eine Möglichkeit, einen weiteren Einblick in den Reaktionsverlauf zu tun. Wir haben diese Versuche wiederholt und festgestellt, daß bei der Behandlung von Anthrachinon mit rauchender Schwefelsäure in Gegenwart von Nitraten bereits bei 20° eine merkbare Sulfurierung unter Bildung der 2-Sulfosäure erfolgt. Wenn man bedenkt, daß in früheren Arbeiten gezeigt wurde¹⁾, daß die Sulfurierung des Anthrachinons mit etwa 5-prozent. Oleum auch bei hoher Temperatur nur sehr langsam vor sich geht und bei einer Oleumkonzentration von etwa 3—5% Schwefeltrioxyd bei 140° fast stehen bleibt, wird man zugeben müssen, daß diese Beobachtungen nur so zu verstehen sind, daß sich das Nitroniumsulfat in der nachstehend formulierten Weise an das Anthrachinonmolekül anlagert. Nun besteht ein Komplex, in dem die Neigung zur Ausbildung einer echten Bindung zwischen Sulfation und anionoidem Kohlenstoff größer ist, als die entsprechende Neigung des Nitroniumions zur Vereinigung mit einer kationoiden Stellung des Anthrachinons. Wir finden also in diesem Falle eine durch das Nitroniumion katalysierte Sulfurierung des Anthrachinons bei 20°. [I].

Wir glauben, durch diese Versuche und Überlegungen gezeigt zu haben, daß die Ursache für die abnormale Nitrierung im Auftreten des Nitroniumions zu suchen ist und weiter, daß die Elektronentheorie organischer Reaktionen auch hier wieder zur Klärung unserer Vorstellungen beigetragen hat.

Nun ist auch zu verstehen, weshalb es bisher nicht gelungen ist, die Nitrierung aromatischer Verbindungen in organischen Lösungsmitteln reaktionskinetisch zu erfassen. In organischen Lösungsmitteln wird die Pseudosalpetersäure anzunehmen sein, die nach den Arbeiten von Hantzsch durch

¹⁾ Dies. Journ. [2] 144, 32 (1935).

Wasser sehr rasch in die echte Säureform, die nicht nitrierend wirksam ist, übergeht. Da das entstehende Reaktionswasser sich sicherlich in erster Linie an die Salpetersäure anlagern wird, da seine Löslichkeit in dieser größer ist, als in organischen Lösungsmitteln, wird die Pseudosalpetersäure sehr rasch mit fortschreitender Reaktion verschwinden, weshalb die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Zeit abnimmt.

Die bereits erwähnte Bildung der Anthrachinon-2-sulfosäure ist nur über eine vorhergehende Anlagerung des Nitroniumsulfates zu verstehen, und nicht durch eine Nebenwirkung des Oleums, da dieses selbst bei der angewendeten Temperatur überhaupt nicht reagiert und daher angenommen werden muß, daß vor der Sulfurierung eine Anlagerung des Komplexes, der schließlich die Sulfogruppe liefert, erfolgen muß.

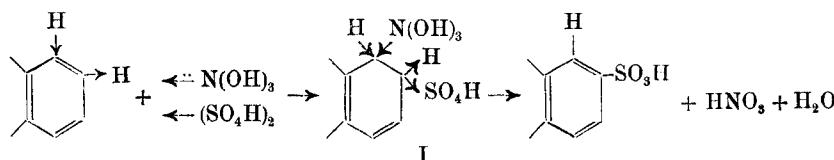


Tabelle 1

Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $k \cdot 10^3$ der Nitrierung des Anthrachinons in verschiedenen konz. Schwefelsäure mittels KNO_3

Konz. der Schwefels.	278°	288°	293°	296°	298°
87,0	—	63,0	125,0	—	230,0
89,0	—	—	171,0	—	—
90,0	—	89,1	169,0	—	309,0
91,2	—	—	168,0	—	—
95,6	4,67	16,5	—	47,0	—
100,0	—	3,6	4,9	—	7,7

Tabelle 2

Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wie in Tab. 1, nitriert mit HNO_3

Konz. der Schwefels.	288°	293°	298°
90,0	73,0	138,0	248,0
95,6	10,5	18,2	37,0
100,0	—	—	5,3

Tabelle 3

Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $k \cdot 10^3$ der Nitrierung des Anthra-chinons in 95,6-prozent. Schwefelsäure mit verschiedenen Nitraten

Nitriert mit	278°	288°	293°	296°	298°
HNO ₃	—	10,5	18,2	—	37,0
NH ₄ NO ₃	—	15,5	27,3	—	53,6
KNO ₃	4,67	16,5	—	47,0	—
NaNO ₃	4,90	18,4	—	50,0	64,0
LiNO ₃	—	—	53,9	—	104,0
AgNO ₃	—	21,9	39,4	—	76,7

Tabelle 4

Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Nitrierung von Anthrachinon in 96,5-prozent. Schwefelsäure mit KNO₃ bei 293° in Gegenwart von 0,5 Mol. KHSO₄

Dauer Min.	$a - x$	x	k
10	0,8140	0,1860	0,0476
20	0,6950	0,3050	0,0506
30	0,6120	0,3880	0,0440
40	0,5560	0,4440	0,0419
50	0,4740	0,5260	0,0462
60	0,4360	0,5640	0,0497

$$k = 0,0467$$

Tabelle 5

Reaktionsgeschwindigkeitskonstante wie vorher, nitriert mit NaNO₃ unter Zusatz von 0,5 Mol. NaHSO₄

10	0,8650	0,1350	0,0360
20	0,7410	0,2590	0,0364
30	0,6500	0,3500	0,0374
40	0,5850	0,4150	0,0370
50	0,5500	0,4500	0,0378

$$k = 0,0369$$

Tabelle 6

Lösungsmittel: Schwefelsäure 100-prozentig, verdünnt mit 10 % abs. Äthylalkohol. Nitriert mit KNO₃ bei 293°

10	0,7025	0,2975	0,0810
20	0,5650	0,4350	0,0888
30	0,4420	0,5580	0,0880
40	0,3720	0,6280	0,0880
50	0,3250	0,6750	0,0865

$$k = 0,0865$$

Tabelle 7

Aktivierungswärmen q in cal. und Aktionskonstanten der Nitrierung des Anthrachinons in Schwefelsäuren verschiedener Konzentration, berechnet aus dem Neigungswinkel Q der Figg. 2 und 3

Konz. der H_2SO_4	Nitriert mit	Q	q	α
87,0	KNO_3	43° 18'	21 750	$1,7 \cdot 10^{15}$
90,0	HNO_3	43 00	21 500	$1,3 \cdot 10^{15}$
90,0	KNO_3	43 12	21 680	$1,8 \cdot 10^{15}$
95,6	HNO_3	43 00	21 500	$1,6 \cdot 10^{14}$
95,6	NH_4NO_3	43 18	21 750	$3,2 \cdot 10^{14}$
95,6	KNO_3	42 48	21 400	$2,2 \cdot 10^{14}$
95,6	$NaNO_3$	43 18	21 750	$3,8 \cdot 10^{14}$
95,6	$AgNO_3$	43 18	21 750	$4,6 \cdot 10^{14}$
95,6	$LiNO_3$	43 36	22 000	$1,0 \cdot 10^{15}$
100,0	KNO_3	30 00	13 300	$7,8 \cdot 10^7$

Tabelle 8

Aktivierungswärmen in cal. und Aktionskonstanten der Nitrierung von Nitrobenzol in Schwefelsäuren verschiedener Konzentration, berechnet aus den Daten der Arbeit von H. Martinsen¹⁾

Konz. der H_2SO_4	q	α
84,0	15 600	$3,1 \cdot 10^{10}$
89,6	15 900	$1,3 \cdot 10^{12}$
95,0	18 500	$5,1 \cdot 10^{13}$
100,0	10 600	$1,1 \cdot 10^7$

Tabelle 9

Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Nitrierung in 95,6-prozent. Schwefelsäure mit KNO_3 unter Zusatz von 0,5 Mol. $NaHSO_4$ bei 293°

Dauer Min.	$a - x$	x	k
20	0,7320	0,2680	0,0382
30	0,6640	0,3360	0,0352
40	0,6160	0,3840	0,0325
50	0,5500	0,4500	0,0342
$k = 0,0350.$			

¹⁾ Vgl. Anm. 2, S. 177.