

gelbgefärbte Flüssigkeit, aus der durch Ausschütteln mit Äther noch der letzte Rest Tetramethylglucose-anilid entfernt werden kann; das Trimethylglucose-anilid bleibt in der wässrigen Lösung. Man setzt 5 cm³ einer 25-proz. Schwefelsäure zu dieser Lösung (150 cm³) und erhitzt kurz auf dem Wasserbad. Dabei tritt Spaltung in Anilin und Trimethylglucose ein. Jetzt fällt man die Schwefelsäure durch Bariumcarbonat aus, filtriert und bläst das Anilin im Dampfstrom weg. Die Lösung wird bei 50° im Vakuum eingeengt und der zurückbleibende, schwach gelbgefärbte Sirup durch Lösen in warmem Aceton und Filtrieren von Resten anorganischer Salze getrennt. Nach dem Verjagen des Acetons versetzt man den zähflüssigen Sirup mit wenig trockenem Äther. Nach einigen Tagen krystallisiert die Trimethylglucose in radialstrahligen Nadeln, die nach dem Anreiben mit wenig trockenem Äther leicht abgenutzt werden können.

Aus Äther umkrystallisiert, zeigt die Verbindung folgende Eigenschaften: Smp. 115°; $[\alpha]_D^{17} = +104,2^{\circ} \rightarrow +69,0^{\circ}$. (*Denham* und *Woodhouse* Smp. 114°; $[\alpha]_D = +103,9^{\circ} \rightarrow +69,5^{\circ}$: *Haworth* und *Leitch* Smp. 117—118°; $[\alpha]_D = +112,9^{\circ} \rightarrow +69,1^{\circ}$.)

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Die Herstellung von Nitrophenetol aus Nitrochlorbenzol

von

A. V. Blom.

(11. III. 21.)

Inhalt: Einleitung. — I. Die verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten. — II. Die Untersuchungsmethode. — III. Die Aufarbeitung der Reaktionsmasse. — IV. Experimentelle Daten für p-Nitrophenetol. — V. Diskussion der Versuchsergebnisse. — VI. Das o-Nitrophenetol. — VII. Reaktionskinetische Betrachtungen.

Einleitung.

Bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf p-Nitrochlorbenzol hat *Heumann*¹⁾ Dichlorazoxybenzol erhalten. *Lauben-*

¹⁾ B. 5, 910 (1872).

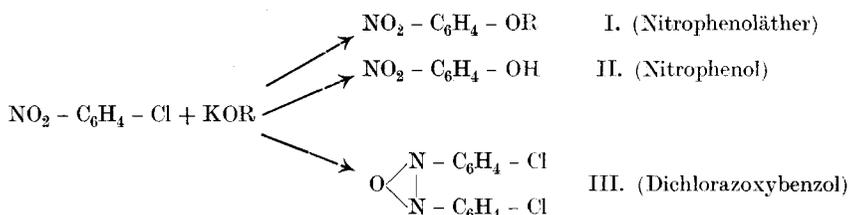
heimer und Will¹⁾ bestätigten diesen Befund. Willgerodt²⁾ machte die Beobachtung, dass unter Umständen als Nebenprodukt ein niedrig schmelzender Körper entsteht, den er später als p-Nitrophenetol identifizierte. Wie man dessen Ausbeute erheblich verbessern kann, zeigte er in einer weiteren Abhandlung³⁾.

Die technische Gewinnung von p-Nitrophenetol auf diesem Wege ist davon abhängig, dass sich die Bildung von Azoxyverbindungen weitgehend zurückdrängen lässt. Willgerodt³⁾ hat dieses Ziel durch Verdünnung des Alkohols zu erreichen gesucht. Wir unterdrücken die Entstehung des unerwünschten Nebenproduktes auf andere Weise vollständig.

Der Mechanismus der Reaktion wurde einem gründlichen Studium unterworfen. Die zu diesem Zwecke ausgearbeitete Untersuchungsmethode gestattet es, den Verlauf der Umsetzung zu verfolgen. Dadurch wird man in den Stand gesetzt, das Gefüge der Reaktionsteilnehmer zu entwirren, und das System als Funktion von Temperatur und Zeit darzustellen.

I. Die verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten.

Löst man o- oder p-Nitrochlorbenzol in Äthylalkohol auf, setzt eine äquimolekulare Menge Kalilauge zu und erhitzt die Mischung am Rückflusskühler, so spielen sich vorzugsweise folgende drei Reaktionen ab:



Arbeitet man unter Druck, so wird das Dichlorazoxybenzol weiter reduziert⁴⁾. Gattermann und Ritschke⁵⁾ haben gezeigt, dass auch beim Kochen von Nitrophenoläthern mit Alkoholaten Azoxyverbindungen entstehen. Bei unseren Versuchsbedingungen lag die Möglichkeit für diesen Reaktionsablauf vor. Wir suchten aber vergeblich nach den

¹⁾ B. 8, 1626 (1875).

²⁾ B. 12, 767 (1879).

³⁾ B. 15, 1002 (1882).

⁴⁾ Willgerodt, B. 14, 2637 (1881).

⁵⁾ B. 23, 1742 (1890).

Azoxyphenetolen. Da mit fortschreitender Ätherbildung die Alkalinität der Lösung abnimmt, so ist dieser Befund nicht weiter überraschend.

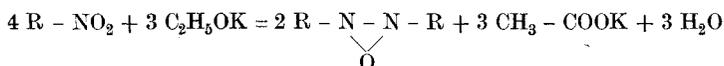
Schliesslich ist es möglich, dass bereits gebildeter Nitrophenoläther durch noch vorhandenes freies Alkali verseift wird, wodurch die Reaktionen I und II in eine gewisse Abhängigkeit voneinander geraten.

II. Die Untersuchungsmethode.

Die beiden Reaktionen I und II verlaufen unter Bildung von Kaliumchlorid. Misst man also in beliebigen Intervallen die entstandene Menge Chlorion, so findet man eine Zahl, die angibt, wie viele Molekeln Nitrochlorbenzol in Äther und Phenol umgewandelt worden sind.

Das abgespaltene Chlorion wurde nach *Mohr* in einer neutralisierten, verdünnten Probe mit Silbernitrat titriert. Bei einigen Versuchen wurden Kontrolltitrationen nach *Volhard* ausgeführt und festgestellt, dass diese Methode übereinstimmende Resultate ergibt. Die erhaltenen Zahlen werden im folgenden kurz **Ag**-titer benannt.

Gleichzeitig mit der Bildung von Chlorid sinkt die Alkalinität der Lösung. Ausser den beiden neutralen Körpern, Nitrophenoläther und Dichlorazoxybenzol, entsteht das sauer reagierende Nitrophenol. Je nach dem angewandten Indikator wird man daher einen andern Alkalinitätstiter finden. Die Verhältnisse werden noch dadurch kompliziert, dass die Reaktion III freies Alkali verbraucht. Man kann die Reduktionswirkung des Alkoholates folgendermassen formulieren:



Das Studium des Verhaltens verschiedener Indikatoren hat ganz interessante Resultate ergeben. Man vermag das relative Verhältnis der verschiedenen Reaktionsteilnehmer in jedem beliebigen Zeitpunkt rasch festzustellen. Das ist für die fortlaufende Betriebskontrolle in der Technik von Wert und gestattet Einblick in den Reaktionsmechanismus.

Für jeden Indikator ist von ausschlaggebender Natur die Empfindlichkeit und das Umwandlungsintervall. Als Umwandlungsexponenten *U* definiert man den Schwerpunkt des Umwandlungsgebietes, ausgedrückt als H-ionenexponent. Mit *p* bezeichnen wir den negativen Exponenten der Indikatorfunktion.

Wir haben unter den uns zur Verfügung stehenden Indikatoren schliesslich Phenolphthalein und Kongorot aus praktischen Gründen gewählt und geben im folgenden deren wichtigste Charakteristiken im Vergleich mit dem p-Nitrophenol:

	p	U
Kongorot	3,5 – 5	4
p-Nitrophenol	5 – 7	6
Phenolphthalein	8 – 10	9

Kongorot und Phenolphthalein sind leider bei Gegenwart von Alkohol zu Titrationen wenig geeignet. Für Phenolphthalein haben *Mc Coy*¹⁾ und *Hildebrand*²⁾ nachgewiesen, wie sehr die Schärfe des Umschlages darunter leidet. Am Kongorot hat *Hantzsch*³⁾ die Beobachtung gemacht, dass der Umschlag auf Isomerie zurückzuführen ist, weshalb das Gleichgewicht vom Lösungsmedium stärker beeinflusst wird, als von der H-Ionenkonzentration.

Die mit den beiden genannten Indikatoren erhaltenen Resultate mussten also einer Kontrolle unterworfen werden. Bei mehreren Versuchen wurde Brillantgelb zum Vergleich herangezogen. Der regelmässige Verlauf der drei Alkalinitätskurven beweist, dass für praktische Zwecke die gewählten Indikatoren doch hinreichend zuverlässige Resultate liefern.

Abkürzend bezeichnen wir die Titer folgendermassen:

Phenolphthalein	Ph-titer
Brillantgelb	Br-titer
Kongorot	Ko-titer

Der Zusatz von gelöstem Indikator zur Titrationsflüssigkeit ist nicht empfehlenswert. Die wechselnde Gelbfärbung des Reaktionsgemisches verschleiert den Umschlag. Wir ziehen vor, nur Tüpfelproben zu machen.

Der **Ko**-titer entspricht etwa einer H-Ionenkonzentration von 10^{-4} . Solange kein Dichlorazoxybenzol sich bildet, ist er ein direktes Mass für die Reaktion I. Entsteht aber im Laufe der Reaktion Azetat, so wird er dadurch heruntergedrückt.

¹⁾ Am. 31, 508 (1904).

²⁾ Z. El. Ch. 14, 349 (1908).

³⁾ B. 48, 158 (1915).

Der **Ph**-titer, entsprechend einer H-ionenkonzentration von 10^{-9} , wird von allen drei Reaktionen beeinflusst. Subtrahiert man vom Ko-titer den Ph-titer, so stellt das Ansteigen der Titerdifferenz (Ko—Ph) ein Mass für die Reaktion II (Phenolbildung) dar. Leider eignen sich diese Titerdifferenzen vorläufig nicht immer zur Berechnung der Nitrophenolausbeute. Wir machen zwei Gründe dafür besonders verantwortlich. Der Nulltiter fällt zu klein aus, weil die Indikatorfunktion einen anderen Wert annimmt, als bei Kongorot. Ausserdem sind die Tüpfelproben wenig exakt, weil das Phenolphtaleinpapier schwer anspricht. Diese Beobachtung ist, wie wir nachträglich gefunden haben, bereits von *Kolthoff*¹⁾ gemacht worden. Er führt die Erscheinung darauf zurück, dass Phenolphtalein auf dem Papier auskrystallisiert und aus diesem Grunde langsamer reagiert. Der andere Grund, weshalb die aus den Titerdifferenzen berechneten Nitrophenolmengen nicht immer mit den experimentell festgestellten übereinstimmen, liegt darin, dass die Bestimmung des Nitrophenols in der Reaktionsmasse recht unsicher ist. Wir werden im nächsten Abschnitt darauf zurückkommen.

Der **Br**-titer liegt zwischen den beiden anderen. Bei einigen Versuchen ist die Titration mit Phenolphtalein nicht durchgeführt worden. Als Ersatz wurde dort der Br-titer in die Tabellen aufgenommen, ob- schon er zur Berechnung der Tittersumme weniger geeignet ist.

Wir interpretieren den Zusammenhang zwischen Titration und Art der Reaktion folgendermassen:

Titer	Reaktion
Ag	I u. II
Ko	I u. III
Ph	I u. II u. III
Ph + Ag	III
Ko - Ph	II

Durch geeignete Kombination der verschiedenen Titrationsergebnisse erhält man also Aufschluss über den Fortgang jeder einzelnen Reaktion, womit das zunächst gesteckte Ziel erreicht ist. Wir brauchen ein System von drei Gleichungen, um die drei Unbekannten zu bestimmen, und stützen uns auf den Verlauf der drei Kurven, die sich aus den Resultaten der Ag-, Ko- und Ph-titer konstruieren lassen.

III. Die Aufarbeitung der Reaktionsmasse.

Nachdem festgestellt worden ist, dass die Umsetzung nur noch träge vor sich geht, kann man die Ergebnisse der Titrationen durch

¹⁾ Pharm. Weekblad, **56**, 175 (1919).

Isolierung der Reaktionsprodukte kontrollieren. Zu diesem Zwecke setzt man etwas Wasser zu und destilliert den Alkohol ab. Dann wird mit halogenfreier Salpetersäure von bestimmtem Gehalt der Rückstand nahezu neutralisiert, und so lange Wasserdampf durchgeblasen, als flüchtige Körper übergehen (Nitrochlorbenzol und Nitrophenoläther).

In einem aliquoten Teil der zurückbleibenden Flüssigkeit wird der Gehalt an Chlorid und an freiem Alkali festgestellt. Eigentlich sollten die so ermittelten Werte mit denjenigen der letzten Probestitration übereinstimmen. Gewöhnlich findet man aber bei den Kontrolltitrationen höhere Werte. Das ist leicht erklärlich. Zur Verfolgung des Reaktionsverlaufes sind jeweilen Proben von 5 cm³ der heissen Lösung entnommen worden. Solange noch viel Nitrochlorbenzol vorhanden ist, erstarrt die Probe rasch in der Pipette. Es ist daher schwer, genau abzumessen. Ferner verändert sich der Ausdehnungskoeffizient des Reaktionsgemisches allmählich. (Wir haben also darauf verzichten müssen, die Pipette für die heisse Lösung zu eichen.) Die Proben fallen regelmässig zu klein aus. Die bei den Kontrolltitrationen gefundenen höheren Werte sind als richtiger anzunehmen. Bei den Versuchen 3, 4 und 5, wo die Differenzen erheblich waren, ist nachträglich eine entsprechende Korrektur der Prozentzahlen für Chlorid vorgenommen, und daraus rückwärts ein verbesserter Ag-titer berechnet worden.

Wenn die Versuche hinreichend lange gekocht haben, ist so wenig Nitrochlorbenzol übrig geblieben, dass als Ausbeute einfach der gesamte abgeblasene Rohäther angenommen werden durfte. Beim Abdestillieren des Alkohols geht bereits eine geringe Menge von Nitrophenoläther mit über, und dieser Verlust kompensiert ungefähr den durch die Anwesenheit von etwas Nitrochlorbenzol erzeugten Fehler.

Nitrophenol und Dichlorazoxybenzol befinden sich im Rückstand. Beim Abkühlen scheidet sich die Azoxyverbindung rein ab, und kann durch Abfiltrieren quantitativ gewonnen werden. Man trennt das o-Nitrophenol ab, indem man einen Überschuss an verdünnter Schwefelsäure zusetzt und mit Wasserdampf abbläst. Die Paraverbindung wurde gewöhnlich durch völliges Eindampfen des Destillationsrückstandes isoliert und durch Umkrystallisieren aus konzentrierter Salzsäure gereinigt. Da bei den beschriebenen Versuchen nur geringe Mengen Nitrophenol entstehen, fällt die quantitative Bestimmung recht ungenau aus. Oft erhielten wir bessere Werte, wenn wir das rohe p-Nitrophenol in n-Natronlauge lösten, und die nicht verbrauchte Lauge zurücktitrierten. Es kam aber vor, dass beigemengte

Verharzungsprodukte nicht neutral reagierten und die Titration störten. Die mitgeteilten Werte für Nitrophenol sind meist zu klein und nur als rohe Annäherung zu betrachten.

IV. Experimentelle Daten (p-Nitrophenoläther).

0,1 Mol. Nitrochlorbenzol wurde in warmem Alkohol, 0,1 Mol. chemisch reines Kaliumhydrat in Wasser gelöst, und beide Lösungen in einem Jenenser Kölbchen, das im Thermostaten sich befand, vermischt. Nach Aufsetzen des Rückflusskühlers überliessen wir das Gemisch bei der gewünschten Temperatur unter gelegentlichem Umschütteln sich selber.

Drei Verdünnungen wurden gewählt, um Aufschluss über den Reaktionsmechanismus zu erlangen:

Konzentration	Alkohol	Wasser	Totalvolum	molare Konz.	Titersumme
A	170	44	215 cm ³	0,47	23,4 cm ³
B	120	80	200 cm ³	0,50	25 cm ³
C	240	160	400 cm ³	0,25	12,5 cm ³

Von Zeit zu Zeit (gemessen in Stunden) wurden 5 cm³ Proben entnommen, mit Wasser verdünnt und sofort titriert. Der Verbrauch an 0,1-n. Salpetersäure gab die Titer: **Ph**, **Br** resp. **Ko**.

Die bei dieser Titration genau neutralisierte Lösung diente zur Feststellung des Chlorgehaltes, indem nach Zusatz von etwas Kaliumchromatlösung mit 0,1-n. Silbernitrat titriert wurde (**Ag**-titer).

Versuch 1.

Konzentration B. Temperatur 60°.

t	HNO ₃ cm ³		AgNO ₃		Azoxy Ph + Ag	KCl %	KOH % Ko
	Ph	Ko	cm ³	k ₁			
31	17,6	20,6	5,3	0,0077	22,9	22	82
56	14,6	17,6	8,3	0,0072	22,9	33	70
97	11,3	14,3	11,6	0,0065	22,9	46	57
103	10,7	14,0	11,9	0,0063	22,6	48	56

Dichlorazoxybenzol hat sich nicht gebildet.

Anfängliche Titersummen: Ph + Ag = 22,9; Ko + Ag = 25,9; theoret. 25,0.

Anfängliche Titerdifferenz: Ko - Ph = 3,0.

Versuch 2. Konzentration B. Temperatur 70°.

t	HNO ₃ cm ³			AgNO ₃		Phenol Ko - Ph	Azoxy Ph + Ag	KCl %	KOH % Ko
	Ph	Br	Ko	cm ³	k ₁				
20	14,6	15,5	16,7	8,3	0,020	2,1	22,9	33	62
44	9,1	10,4	11,8	12,6	0,016	2,7	21,7	50	47
68	6,4	8,2	9,8	14,6	0,015	3,4	21,0	58	39
96	4,9	6,4	8,3	15,8	0,010	3,4	20,7	63	33
172	2,4	4,4	6,4	17,8	0,007	4,0	20,2	71	26

Ausbeute: Äther 77% + Nitrophenol 10% + Spur Dichlorazoxybenzol.
 Kontrolltitrierung: 72,6% KCl gebildet, 90,2% KOH verbraucht (Ph-titer).
 Letzter Ph-titer + Kontrolltiter = 10 + 90,2 = 100,2%.
 Anfängliche Titersummen: Ph + Ag = 22,9; Ko + Ag = 25,0; theoret. 25,0.
 Anfängliche Titerdifferenz: Ko - Ph = 2,1.

Versuche 3 und 4. Konzentration A. Temperatur 70°.

t	HNO ₃ cm ³			AgNO ₃				KCl %		
	Br (3)	Br (4)	Mittel	(3)	(4)	Mittel	korr.	k ₁	gef.	korr.
24	8,9	8,9	8,9	12,5	12,7	12,6	12,9	0,033	54	55
50	5,6	6,0	5,8	15,6	15,4	15,5	16,4	0,024	66	70
72	4,4	4,2	4,3	16,8	16,7	16,7	18,0	0,020	71	77
97	3,4	3,4	3,4	17,7	17,6	17,6	18,9	0,017	75	81
119	3,2	—	3,2	17,8	—	17,8	19,7	0,015	76	84

Ausbeute: Äther 78% + Nitrophenol 7%. Kein Dichlorazoxybenzol.
 Kontrolltitrierung: 84,5% KCl gebildet.
 Anfängliche Titersumme: Br + Ag = 21,8; theoret. 23,4.

Versuch 5. Konzentration A. Temperatur 70°.

t	HNO ₃ cm ³			AgNO ₃			Phenol Ko - Ph	Azoxy Ph + Ag	KCl %		KOH % Ko
	Ph	Br	Ko	gef.	korr.	k ₁			gef.	korr.	
0	21,9							21,9			
7	14,9	15,5	16,3	6,3	7,0	0,051	1,4	21,9	27	30	70
24	8,5	9,6	10,8	11,8	13,1	0,034	2,3	21,6	50	56	46
50	4,6	5,7	6,9	15,4	16,8	0,025	2,3	21,4	66	72	30
75	3,3	4,7	5,7	16,8	18,1	0,020	2,4	21,4	72	77	24
99	2,1	3,7	4,8	17,3	19,1	0,017	2,7	21,2	74	82	20
170	0,6	2,1	3,6	18,3	20,4	0,012	3,0	21,0	78	87	15

Ausbeute: Äther 83,5% + Nitrophenol 7,5%.
 Kontrolltitrierung: 87,6% KCl gebildet, 98,5% KOH verbraucht (Ph-titer).
 Letzter Ph-titer + Kontrolltiter = 3 + 98,5 = 101,5%.
 Anfängliche Titersummen: Ph + Ag = 21,9; Ko + Ag = 23,3; theoret. 23,4.
 Anfängliche Titerdifferenz: 1,4.

Versuch 6. Konzentration C. Temperatur 70°.

t	HNO ₃ cm ³			AgNO ₃		KCl %	KOH % Ko
	Ph	Br	Ko	cm ³	k ₁		
24	7,8	8,4	9,3	3,5	0,014	28	74
47	5,5	6,2	7,3	5,4	0,012	43	58
72	4,2	5,3	6,1	6,4	0,010	51	49
102	3,3	4,2	5,2	7,2	0,008	58	42
173	1,9		4,0	8,5	0,007	68	32

Ausbeute: Äther 77% + Nitrophenol 8,8%.

Kontrolltitrierung: 71% KCl gebildet, 85,1% KOH verbraucht (Ph-titer).

Letzter Ph-titer + Kontrolltiter = 15 + 85,1 = 100,1%.

Anfängliche Tittersummen: Ph + Ag = 11,3; Ko + Ag = 12,8; theoret. 12,5.

Versuch 7. Konzentration C. Siedetemperatur.

t	HNO ₃ cm ³	AgNO ₃		Azoxy ²	KCl %
	Br	cm ³	k ₁	Br + Ag	
4	9,6	2,3	0,051	11,9	18
19	5,5	5,7	0,032	11,2	46
42	3,5	7,3	0,021	10,8	58
50	3,3	7,5	0,018	10,8	60

Ausbeute: Dichlorazoxybenzol 5,3%.

Kontrolltitrierung: 64% KCl gebildet, 74% KOH verbraucht (Br-titer).

Letzter Br-titer + Kontrolltiter = 26 + 74 = 100%.

Anfängliche Tittersumme: Br + Ag = 11,9; theoret. 12,5.

Versuche 8 und 9. Konzentration B. Siedetemperatur.

Versuch 8 von 6 bis 26 Stunden, Versuch 9 von 45 bis 124 Stunden.

t	HNO ₃ cm ³	AgNO ₃		Azoxy	KCl %
	Br	cm ³	k ₁	Br + Ag	
6	16,0	6,2	0,047	22,2	25
18	10,5	11,1	0,033	21,6	44
26	8,7	12,2	0,026	20,9	49
45	4,7	15,4	0,021	20,1	62
59	4,4	15,9	0,017	20,3	64
76	3,7	16,5	0,014	20,2	66
100	2,8	16,9	0,011	19,7	68
124	2,6	17,4	0,010	20,0	70

Ausbeute: Äther 56,3% + Nitrophenol 9% + Dichlorazoxybenzol 9%.

Kontrolltitrierung: 70,0% KCl gebildet, 88,2% KOH verbraucht (Br-titer).

Letzter Br-titer + Kontrolltiter = 10,4 + 88,2 = 98,6%.

Anfängliche Tittersumme: Br + Ag = 22,2; theoret. 25,0.

Versuch 10.

Konzentration A. Siedetemperatur.

t	HNO ₃ cm ³ Br	AgNO ₃		Azoxy Br + Ag	KCl %
		cm ³	k ₁		
17	6,6	11,2	0,038	17,8	48
42	4,0	13,2	0,020	17,2	56
67	2,7	14,0	0,014	16,7	60
93	2,1	14,3	0,010	16,4	61

Ausbeute: Äther 49% + Nitrophenol 1,4% + Dichlorazoxybenzol 20%.

Kontrolltitrierung: 62% KCl gebildet, 89% KOH verbraucht (Br-titer).

Letzter Br-titer + Kontrolltiter = 9 + 89 = 98%.

Durch zweckmässige Kombination der Titrationsergebnisse übt man eine wirksame Kontrolle der Experimente aus.

Versuche	Anfängliche Titersummen				Anfängliche Titerdiff. Ko - Ph
	Ph + Ag	Br + Ag	Ko + Ag	theoret.	
1	22,9	—	25,9	25,0	3,0
2	22,9	23,8	25,0	25,0	2,1
3 und 4	—	21,8	—	23,4	—
5	21,9	22,5	23,3	23,4	1,4
6	11,3	11,9	12,8	12,5	—
7	—	11,9	—	12,5	—
8 und 9	—	22,2	—	25,0	—
10	—	17,8	—	23,4	—
11	22,7	—	25,1	25,0	2,4
12	11,9	—	12,9	12,5	—

Die Resultate der Titrations sind, um sie übersichtlicher zu gestalten, in Fig. 1 graphisch dargestellt. Mit Rücksicht auf die Form der Funktionen sind logarithmische Skalen für beide Variable gewählt worden. Die wirklichen und die relativen Unterschiede in den Versuchsergebnissen werden dadurch korrekter zur Anschauung gebracht, als wenn man ein äquidistantes Koordinatensystem anwenden würde. Die Kurven sind flach und für Interpolationen besonders geeignet.

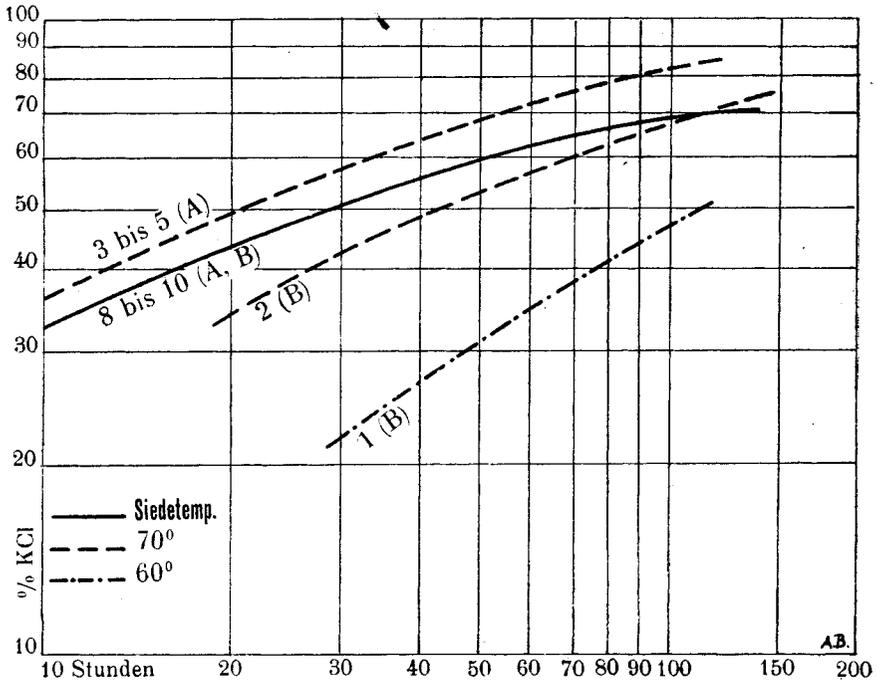


Fig. 1

V. Diskussion der Versuchsergebnisse.

Der Einfluss der Temperatur interessierte uns zunächst besonders. Bei 60° (Vers. 1) verläuft die Reaktion sehr langsam. Erst nach 115 Stunden ist die Hälfte der Umsetzung erreicht.

Geht man mit der Temperatur auf 70°, so wächst die Umsetzungsgeschwindigkeit sprunghaft. Es sind zwei Kurven eingezeichnet, dem Reaktionsverlauf bei verschiedenen Konzentrationen entsprechend. Bei Versuch 2 ist nach 44 Stunden die Hälfte des vorhandenen Chlors abgespalten, bei den Versuchen 3 bis 5 sogar schon nach 20 Stunden.

Wird die Reaktion bei Siedetemperatur durchgeführt (Vers. 7 bis 10), so tritt eine überraschende Erscheinung auf. Konzentrationsverschiedenheiten spielen plötzlich kaum mehr eine Rolle. Man erhält eine Kurve, die zunächst zwischen den beiden eben erwähnten 70°-Kurven liegt, bei 110 Stunden die untere (Vers. 2) schneidet und dann nur noch wenig ansteigt. Die halbe Umsetzung ist nach 29 Stunden erreicht, nach ca. 150 Stunden tritt Gleichgewicht ein. Aus der graphischen Darstellung geht deutlich hervor, dass bei Siedetemperatur die Aus-

beuten stets ungünstiger sein müssen, als wenn man die Reaktion bei etwas niedrigeren Temperaturen durchführt. Der Grund für dieses Verhalten wird weiter unten mitgeteilt werden.

Die Bildung von Nitrophenol konnte bisher noch nicht mit befriedigender Sicherheit verfolgt werden. Einerseits sind experimentelle Schwierigkeiten daran schuld, worauf im II. Abschnitt hingewiesen worden ist. Andererseits liegen überhaupt zwei verschiedene Möglichkeiten der Phenolbildung vor. Ausser der direkten Entstehung aus Nitrochlorbenzol und Alkali fällt ja auch die Verseifung bereits gebildeten Äthers in Betracht. Der Reaktionsmechanismus ist erst dann aufgeklärt, sobald man weiss, welche Rolle diese beiden Reaktionsmöglichkeiten spielen.

Die reduzierende Wirkung des Alkoholats verursacht die Bildung von Dichlorazoxybenzol. Dieses Produkt ist für die Technik wertlos. Daraus folgt das Interesse, über seine Entstehungsbedingungen Aufschluss zu erhalten. Wie bereits erwähnt, ist das Sinken der Tittersumme (Ph + Ag) für diese Reaktion charakteristisch. Der besseren Übersichtlichkeit halber seien einige Versuchsergebnisse tabellarisch zusammengestellt:

Vers. No.	Tittersumme			Azoxy %		Temp.	Konz.
	Anfang	Ende	Differenz	Ber.	Gef.		
	(Ph + Ag)						
1	23,5	22,6	0,9	1,5	0	60°	B
2	23,5	20,2	3,3	[5,6]	Spur	70°	B
5	22,0	21,0	1,0	1,7	0	70°	A
	(Br + Ag)						
7 ¹⁾	23,5	21,6	1,9	6,4	5,3	S.P.	C
8 u. 9	23,5	20,0	3,5	11,9	9,0	S.P.	B
10	22,0	16,4	5,6	19,0	20,0	S.P.	A

Für die Berechnung des gebildeten Dichlorazoxybenzols fanden wir die empirische Beziehung:

$$\text{Abnahme der Tittersumme} \times 1,7 = \text{Azoxy \%}$$

Bei den Versuchen 7 bis 10 ist bloss der Br-titer festgestellt worden. Er wird nur halb so stark von der Reaktion III beeinflusst wie der

¹⁾ Der Titer des Versuches 7 hat verdoppelt werden müssen, um einen direkten Vergleich mit den anderen Versuchen zu gestatten. Die Konzentration C ist ja nur halb so gross wie A resp. B.

Ph-titer. Daher müssen dessen Differenzzahlen mit einem doppelt so grossen Umrechnungsfaktor multipliziert werden, um das gebildete Dichlorazoxybenzol zu errechnen.

Entsteht nur sehr wenig Azoxyverbindung, so ist dessen Isolierung bei den kleinen Ansätzen ziemlich unsicher. Wir neigen zu der Annahme, dass der Verlauf der Titrationskurve einen Beweis für die Reduktionswirkung des Alkoholates auch weit unterhalb der Siedetemperatur darstellt. Erst oberhalb 70° verläuft diese Reaktion so rasch, dass genügend Dichlorazoxybenzol entsteht, um die Ausbeute an Nitrophenoläther herabzusetzen. Fasst man die Versuche 7 bis 10 ins Auge, so zeigt sich eine schöne Bestätigung des *Willgerodt'schen* Befundes: Je verdünnter die Lösung, desto weniger Azoxyverbindung wird erzeugt.

Weiter oben wurde darauf aufmerksam gemacht, dass die Bildung von Alkalichlorid bei den kochend durchgeführten Versuchen früher zum Stillstande kommt, als bei den andern. Die Ursache ist jetzt klar. Bei der Siedetemperatur entstehen bis 20% Azoxyverbindung, die das Chlor in nicht mehr reaktionsfähigem Zustande enthält. Zugleich wird ein entsprechender Teil des freien Alkalis in Form von Azetat gebunden und zur Bildung von Alkoholat unfähig gemacht.

Der Einfluss des Lösungsmittels kann an der folgenden Tabelle studiert werden.

Vers. No.	Konz.	Halbe Umsetz. Stunden	Nach 100 St. % KCl
3 bis 5	A	20	81
2	B	44	68
6	C	65	58

Die Werte sind, soweit erforderlich, graphisch interpoliert. Aus der Zusammenstellung geht hervor, dass bei 70° die Reaktionsgeschwindigkeit um so grösser ist, je weniger Gesamtlösungsmittel man anwendet und je konzentrierter der Alkohol ist. Das relative Verhältnis zwischen Äther und Phenol wird durch eine solche Veränderung des Lösungsmittels nicht wesentlich beeinflusst. Einige bei 50° und bei 60° durchgeführte Versuche, die hier aus Platzersparnis nicht publiziert sind, ergaben dieselben Folgerungen.

Wir suchten die Dissoziationsverhältnisse zu ändern, indem wir statt Wasser ein anderes Verdünnungsmittel zusetzten. Bei

Gegenwart von Benzol verläuft die Hauptreaktion sehr träge. Es bildet sich durchschnittlich dreimal soviel Dichlorazoxybenzol, wie bei den Parallelversuchen mit Wasser. Nimmt man Azeton, so entstehen vorwiegend Verharzungsprodukte. Diese Ergebnisse verlockten nicht zu weiterer Verfolgung des Gedankens.

Nachdem einmal die Reaktion so genau in ihrem Verlaufe studiert worden war, schien es wünschenswert, den Einfluss von Katalysatoren auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu prüfen. Leider haben wir bisher noch keine besonders wirksame Substanz entdeckt. Naturkupfer C, Cuprojodid, Kaliumjodid, Jod, Quecksilberoxyd und -jodid beschleunigten die Reaktion nicht nennenswert.

Es wurde auch die Rolle des Alkalis untersucht. Ersetzt man das Kaliumhydroxyd durch die Natriumverbindung, so erhält man nahezu identische Resultate. Nimmt man eine ganze Molekel Alkali im Überschuss, so wird die Reaktion wohl beschleunigt, aber es entsteht etwa doppelt soviel Nitrophenol und nach 47 Stunden sind schon bis 34% Dichlorazoxybenzol vorhanden. Setzt man die zweite Molekel Alkali nur allmählich zu, so ist die Ausbeute an Nitrophenoläther etwas günstiger. Bei Gegenwart von 1 bis 3 Molekeln Soda an Stelle von freiem Alkali verläuft die Reaktion äusserst träge. Alle diese Befunde deuten darauf hin, dass die Reaktionsgeschwindigkeit in erster Linie der Hydroxylionenkonzentration proportional ist.

VI. Das o-Nitrophenetol.

In ganz analoger Weise, wie beim p-Nitrochlorbenzol, wurde auch die Reaktionsgeschwindigkeit der Orthoverbindung messend verfolgt. Es ergab sich zunächst die längst bekannte Tatsache, dass sie wesentlich kleiner ist. Aus den mitgeteilten Zahlen lassen sich quantitative Beziehungen zwischen den beiden Reaktionsgeschwindigkeiten ableiten.

Es sei speziell auf die Tatsache hingewiesen, dass eine Veränderung des Lösungsmittels genau dieselbe Änderung in der Geschwindigkeit verursacht, wie bei der Paraverbindung. Auch die Tendenz zur Bildung der Nebenprodukte ist bei beiden Isomeren nicht wesentlich verschieden. Die oben mitgeteilten Ergebnisse können daher im allgemeinen auf die Orthoverbindung übertragen werden. Die Messungsergebnisse folgen hier ohne weiteren Kommentar und sind in Figur 2 und 3 graphisch wiedergegeben. Zum Vergleiche sind die entsprechenden Kurven der Versuche mit der Paraverbindung aufgenommen. Die Darstellung erfolgt wiederum in logarithmischen Skalen.

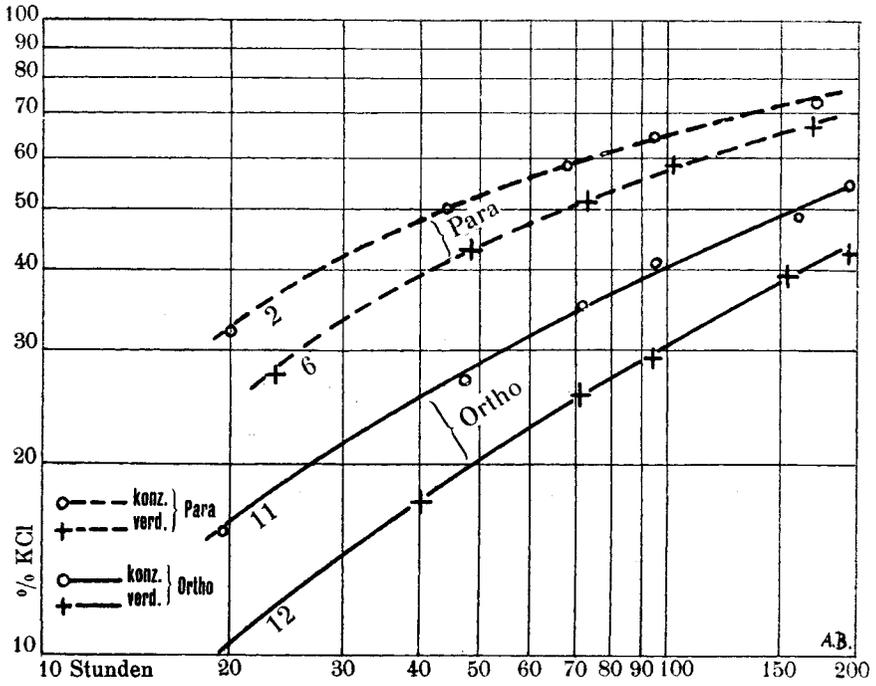


Fig. 2

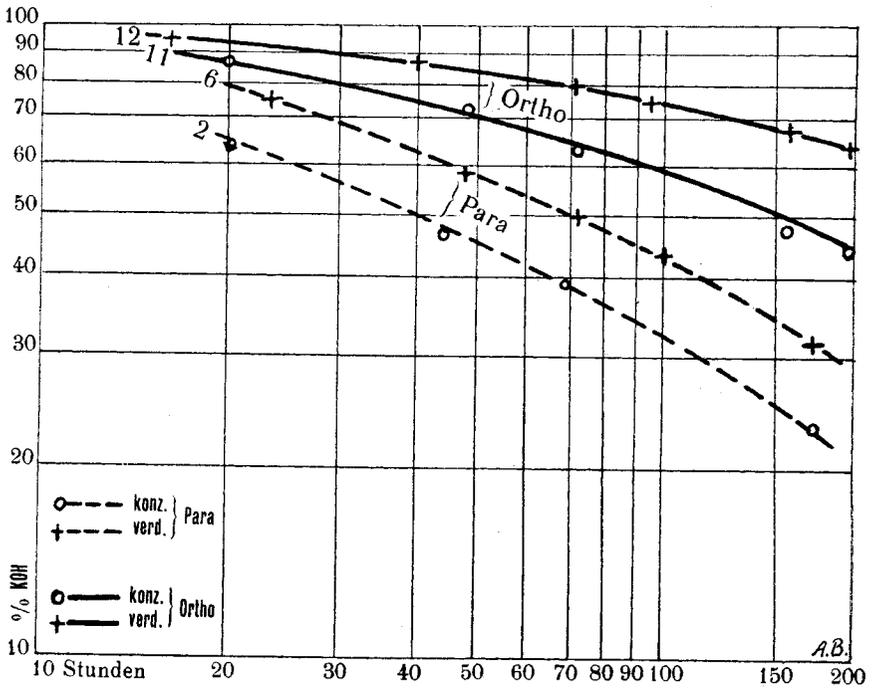


Fig. 3

Die Verseifung bereits gebildeten Äthers soll vorläufig aus dem Spiel gelassen werden. Sie wird Gegenstand einer besonderen Publikation sein.

Die beiden Reaktionen I und II verlaufen unter Abspaltung von Kaliumchlorid, können daher kinetisch von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus betrachtet werden.

Anders steht es mit dem Verschwinden von Hydroxylionen. Während die erste Reaktion zu einem neutralen Körper führt, bildet sich bei der zweiten das saure Nitrophenol. Dieses bindet eine äquivalente Menge Alkali so fest, dass die Umsetzung des Nitrochlorbenzoles vorzeitig zum Stehen kommen muss, wenn man nicht für einen Überschuss an Alkali sorgt.

Ein Kriterium für die Richtigkeit dieser Anschauung liegt im Verhalten der Reaktionskonstanten der verschiedenen Alkalinitätstiter. Der Ko-titer, von der Reaktion II nach unserer Auffassung unbeeinflusst, sollte dieselben Reaktionskonstanten ergeben, wie der entsprechende Ag-titer. Von den beiden anderen Alkalinitätstitem ist zu erwarten, dass ihre Abhängigkeit von der Phenolbildung im besonderen Gang und in der abweichenden numerischen Grösse ihrer Konstanten zum Ausdruck kommt.

Wir werden folgende Bezeichnungen benutzen:

Theoretischer Schlusstiter a

Zeit der Titration (Reaktionsdauer) t

Jeweilen umgesetzte Menge x

Reaktionskonstante I. II. resp. III. Ordnung k_1, k_2 resp. k_3 .

Nach dem Massenwirkungsgesetz ist in jedem Zeitpunkt die Geschwindigkeit der Umsetzung im homogenen System proportional dem Produkte der jeweiligen Konzentrationen aller Stoffe, die an dem Vorgang teilnehmen.

Das kaum dissoziierte Nitrochlorbenzol setzt sich nicht direkt mit Alkohol um. Die Anwesenheit von Hydroxylionen ist *conditio sine qua non* der Reaktion. Wir vermuten, dass die Bildungsgeschwindigkeit von Nitrophenoläther zunächst einmal proportional der Hydroxylionenkonzentration ist. Die höchste, bisher gemessene Reaktionsgeschwindigkeit wurde durch Anwendung überschüssiger Kalilauge erzielt.

Den Mechanismus der Hauptreaktion denken wir uns folgendermassen: Aus Alkali und Alkohol entsteht Alkoholat, das sich sofort mit Nitrochlorbenzol umsetzt. Es findet somit eine typische Stufenreaktion statt. Da in wässriger Lösung das Alkalialkoholat nicht be-

ständig ist, kann dessen jeweilige Konzentration nur ausserordentlich klein sein. Wir nehmen nun an, dass in jedem Augenblicke soviel Alkoholat entsteht, als durch vorhandenes ionogenes Nitrochlorbenzol unmittelbar gebunden werden kann. Entstände mehr, so müsste der Überschuss momentan durch Hydrolyse zerstört werden. In der Reaktionsmischung ist somit jederzeit eine äquimolekulare Menge der reagierenden Ionenarten vorausgesetzt. Da aber von vornherein je eine Molekel Nitrochlorbenzol und Alkali zur Anwendung kamen, ist für Konstanthaltung der aktiven Massen beider Komponenten gesorgt. Ist diese Anschauung gerechtfertigt, so muss als logische Folge die Bildung von Kaliumchlorid bimolekular verlaufen.

Eine Prüfung des Versuchsmateriales nach dieser Richtung hin ergibt die Zulässigkeit der Hypothese unter gewissen Bedingungen. In einigen Fällen haben wir es anscheinend mit Reaktionen höherer Ordnung zu tun, weil Nebenreaktionen störend eingreifen. Da eine Anomalie des Reaktionsvorganges durch die Reduktionswirkung des Alkoholates erzeugt wird, kann das Massenwirkungsgesetz überhaupt nicht genau stimmen.

Reaktionsordnung:

- I.
- II.
- III.

Versuche:

- keiner
- 1, 3, 4 und 5
- | | |
|---|---------------------------------------|
| { | 1 (über 100 St.) |
| | 2 (zwischen 40 und 170 St.) |
| | 6, 8 und 9 (unter 100 St.), 11 und 12 |

Im allgemeinen darf man also sagen, dass bei Temperaturen unterhalb 70° die Reaktion bimolekular verläuft. Bei Siedetemperatur findet eine Reaktion III. Ordnung statt.

Berechnet man die Reaktionskonstanten aus den Alkalinitätstitern, so ergeben die Ko-titer ungefähr dieselben Zahlen, wie die Ag-titer. Die Ph-titer zeigen einen unregelmässigen Gang, und die Konstanten aus den Br-titern liegen, wie zu erwarten war, ungefähr in der Mitte der beiden andern.

Die numerischen Werte wurden aus der integrierten Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dt} = k_n (a - x)^n \quad (n = 1, 2 \text{ oder } 3)$$

berechnet, d. h. aus den Formeln

$$k_1 = \frac{\log a - \log (a - x)}{0.4343 \cdot t}$$

$$k_2 = \frac{x}{at(a-x)}$$

$$k_3 = \frac{2ax - x^2}{2a^2t(a-x)^2}$$

Um den Gang der Konstanten zu zeigen, seien hier einige Versuche herausgegriffen:

Versuch 1.

t	10 ⁴ k ₁		10 ⁴ k ₂			10 ⁴ k ₃ Ag
	Ph	Ag	Ph	Ko	Ag	
31	95	77	5,4	2,8	3,5	0,16
56	96	72	5,1	3,0	3,5	0,18
97	77	65	5,0	3,1	3,6	0,20
103	82	63	5,2	3,1	3,5	0,20

Versuch 2.

t	10 ⁴ · k ₂			10 ⁴ · k ₃ Ag
	Ph	Ko	Ag	
20	14	10	10	0,48
44	16	10	9	0,57
68	17	9	8	0,56
96	17	8	7	0,54
172	22	7	6	0,52

Versuche 8 und 9.

t	10 ⁴ · k ₁		10 ⁴ · k ₂		10 ⁴ · k ₃ Ag
	Br	Ag	Br	Ag	
26	410	260	29	15	0,86
45	370	210	38	14	(1,03)
59	300	170	32	12	0,89
76	250	140	30	10	0,82
100	220	110	32	8	0,72
124	180	100	28	10	0,63

Versuch 11.

t	$10^4 \cdot k_1$			$10^4 \cdot k_2$			$10^4 \cdot k_3$
	Ph	Ko	Ag	Ph	Ko	Ag	Ag
19	140	82	84	6,6	3,6	3,6	0,16
48	98	69	66	5,0	3,3	3,1	0,15
72	89	63	57	5,0	3,2	2,9	0,15
95	85	55	55	5,3	2,9	2,9	0,16
160	82	45	40	5,2	2,6	2,2	0,13
192	68	43	38	5,6	2,7	2,3	0,14

Versuch 12.

t	$10^4 \cdot k_2$			$10^4 \cdot k_3$
	Ph	Ko	Ag	Ag
16	7,9	3,0	4,8	0,40
40	6,6	2,7	4,3	0,38
71	6,4	3,0	4,0	0,38
94	5,5	3,2	3,6	0,35
159	—	2,8	3,1	0,33
190	5,7	2,6	3,2	0,35

Die Mittelwerte der Reaktionskonstanten, berechnet aus den Ag-titern, betragen:

Versuch	Zeitintervall	Konstante
1	30 bis 100 Stunden	$k_2 = 3,5 \cdot 10^{-4}$
3, 4 und 5	40 „ 120 „	$k_2 = 20,6 \cdot 10^{-4}$
1	über 100 Stunden	$k_3 = 0,2 \cdot 10^{-4}$
2	40 bis 170 Stunden	$k_3 = 0,55 \cdot 10^{-4}$
6	40 „ 130 „	$k_3 = 1,43 \cdot 10^{-4}$
8 und 9	unter 100 „	$k_3 = 0,85 \cdot 10^{-4}$
11	20 bis 200 „	$k_3 = 0,15 \cdot 10^{-4}$
12	20 „ 200 „	$k_3 = 0,365 \cdot 10^{-4}$

Vergleicht man die Resultate aus dieser Tabelle mit der graphischen Darstellung in Fig. 1, so ergibt sich die erwartete Parallelität der Reaktionskonstanten mit den Konzentrationen an Kaliumchlorid. Man muss somit danach trachten, die Bildungsgeschwindigkeit zu steigern,

um gute Ausbeuten zu erzielen. Da die Reaktion multimolekular verläuft, kann man theoretisch durch Konzentrationsänderungen die Geschwindigkeit beeinflussen, was uns praktisch auch wirklich gelungen ist.

Der Gang der verschiedenen Konstanten muss auf den Eintritt von Nebenreaktionen zurückgeführt werden. Bei 60° verläuft die Reaktion sehr langsam und die Konstante II. Ordnung zeigt gar keinen Gang. Bei 70° haben die Reaktionskonstanten bereits eine ausgesprochen sinkende Tendenz. Man darf vielleicht eine geringe Azoxybildung, die analytisch garnicht mehr nachweisbar ist, dafür verantwortlich machen. Wenn sich der Beweis dafür einwandfrei erbringen liesse, so hätten wir den interessanten Fall, dass die kinetische Behandlung eines Problems empfindlicher ist als die analytische.

Die Mittelwerte der Reaktionskonstanten für die Umsetzung des Nitrochlorbenzols mit Kaliumalkoholat, berechnet aus den Prozentzahlen, sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Versuch	Temp.	Konz.	$10^4 \cdot k_2$	$10^4 \cdot k_2$	Geltungsbereich in Stunden
1	60°	B	0,87	—	30 bis 100
2	70°	B	—	0,037	40 „ 170
3, 4 und 5	70°	A	4,7	—	40 „ 120
6	70°	C	—	0,0235	40 „ 130
8 und 9	S. P.	B	—	0,053	30 „ 100
10	S. P.	A	—	0,053	30 „ 100

Mit Hilfe dieser Konstanten kann man (innerhalb des angegebenen Zeitintervalles) für jede gewünschte Umsetzungsdauer die jeweiligen umgewandelte Menge Nitrochlorbenzol vorausberechnen. Damit ist ein mathematisches Modell des Vorganges aufgestellt, der Zustand des Systems als Funktion von Temperatur, Konzentration und Zeit eindeutig definiert.

Für bimolekularen Reaktionsverlauf sind in Fig. 4 die theoretischen Kurven gezogen. Die gefundenen Werte sind beigefügt. Sie wurden aus den Versuchsergebnissen berechnet nach der Formel

$$x = \frac{10^4 \cdot k_2 \cdot t}{1 + 100 k_2 \cdot t} \% \text{ KCl}$$

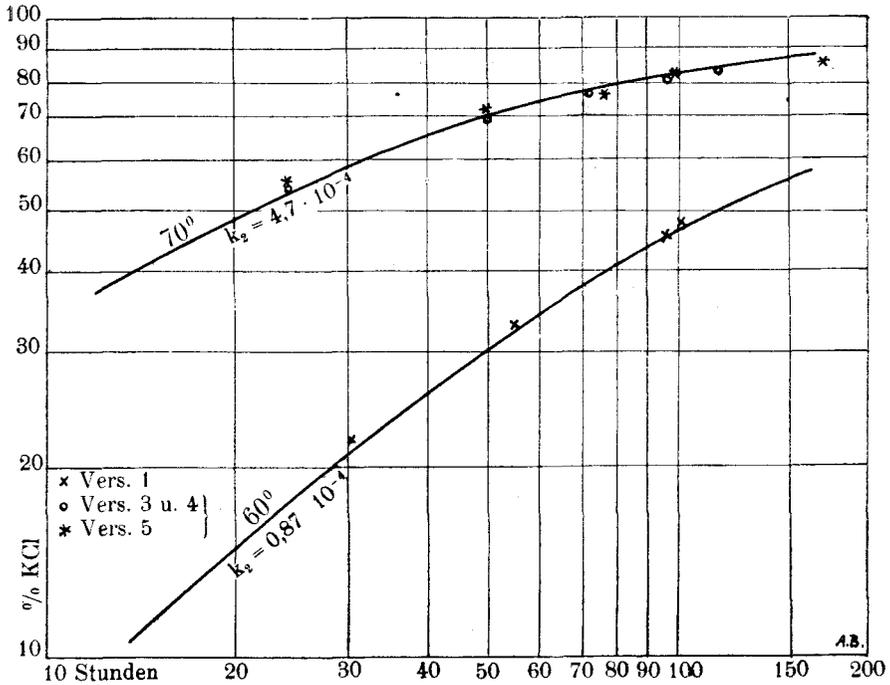


Fig. 4

Die Abweichungen von den theoretischen Kurven sind geringfügig; sie liegen innerhalb der Versuchsfehlergrenzen.

Die trimolekularen Reaktionen lassen sich analog darstellen. Zur Umrechnung der experimentellen Daten bedient man sich der Formel

$$x = 100 \left\{ 1 - \frac{1}{\sqrt{1 + 2 \cdot 10^4 k_3 \cdot t}} \right\} \% \text{ KCl}$$

Die gefundenen Werte differieren ebenfalls nur unerheblich von den berechneten.

Für Temperaturen und Konzentrationen, die zwischen den von uns gewählten Typen liegen, können die zugehörigen k -Kurven interpoliert werden. Man erhält dann Kurvenscharen als Zustandsdiagramm, den funktionalen Zusammenhang der Bestimmungsstücke darstellend.

Es ist von Interesse, durch dynamische Betrachtung ähnliche Kondensationen zu studieren. Vielleicht findet sich ein allgemeines Gesetz, dem solche Reaktionen gehorchen.

Die vorliegende Arbeit ist im Chemischen Institut der Universität Bern begonnen, und im Laboratorium der Schwedischen Farbenfabrik zu Ende geführt worden. Herrn Kand. *Erik Nilsson*, der sehr eifrig mitgearbeitet hat, möchte ich auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank aussprechen.

Södertälje, März 1921.