

# Über den Einfluß der Acetylierung der Phenolgruppe auf die Nitrierungsgeschwindigkeit und Messung derselben bei Phenolen in Äther

(I. Abhandlung)

von

**Alfons Klemenc.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Mit 3 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. November 1913.)

Der Plan vorliegender Arbeit war ein zweifacher. Einmal sollten noch einige Beispiele<sup>1</sup> aufgefunden werden, welche den stark hemmenden Einfluß auf die Substitutionsgeschwindigkeit zeigen sollen, den die Phenolgruppe nach ihrer Acetylierung erleidet. Dann sollte durch Messung der Nitrierungsgeschwindigkeit gefunden werden, wie sich die Geschwindigkeitskonstante des Phenols ändert, wenn die Phenolgruppe veräthert und acetyliert wird.

Während die erste Frage gelöst werden konnte, lieferte die zweite nur ein unvollkommenes Resultat.

Qualitativ wird hier also gezeigt, daß die Acetylierung der Phenolgruppe, die ja die stärkste orientierende Gruppe überhaupt ist, durch die Acetylierung ganz enorm in dieser Eigenschaft herabgesetzt wird. Das hat zur Folge, daß die Phenolgruppe gegen andere gleichzeitig im Benzol anwesenden Gruppen in ihren vorherrschenden Einfluß, den Ort des neu

---

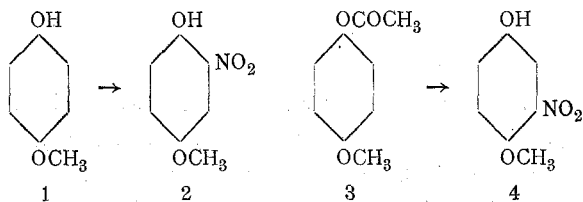
<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 33, 701 (1912).

eingetretenen Substituenten zu beeinflussen, weit zurücktreten muß. Diese Erfahrungstatsache bedingt eine Methode zur Darstellung isomerer Substitutionsprodukte bei Phenolen und Phenolcarbonsäuren.

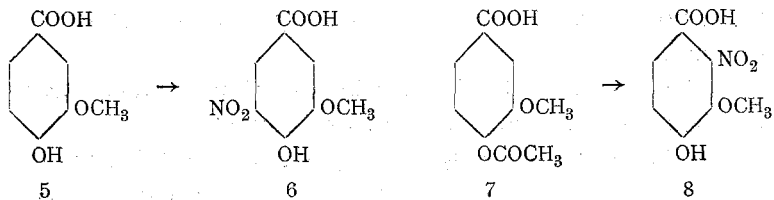
Der Einfluß, den eine Acetylierung der Phenolgruppe auf den Ort des neu eingetretenen (dritten) Substituenten gegen die unmodifizierte Phenolgruppe ausgeübt hat, läßt sich überhaupt erst bei präparativer Arbeit an Disubstitutionsprodukten feststellen und hier nur dann, wenn 1. die beiden Substituenten verschieden voneinander sind, 2. sich nicht darin decken, daß sie nach gleichem Ort im Benzolkern orientieren. Ähnlich verhält es sich bei den Trisubstitutionsprodukten. Diesem Umstande ist es zuzuschreiben, daß diese einfache Methode in der Literatur noch nicht verzeichnet sich vorfindet.

Folgende Fälle sind untersucht worden:

I. Hydrochinonmonomethyläther 1 gibt bei der Nitrierung den 2-Nitrohydrochinonmonomethyläther 2;<sup>1</sup> das entsprechende Acetylprodukt 3 den 3-Nitrohydrochinonmonomethyläther (4).



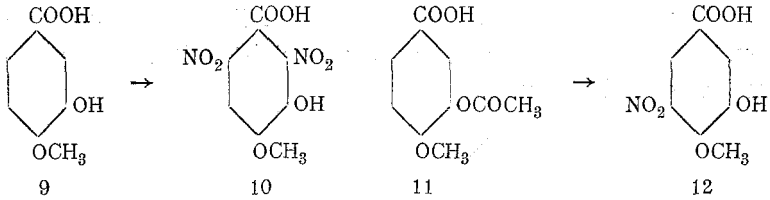
II. Vanillinsäure 5 gibt die 5-Nitrovanillinsäure 6; die Acetylvanillinsäure, 7 die 2-Nitrovanillinsäure 8.



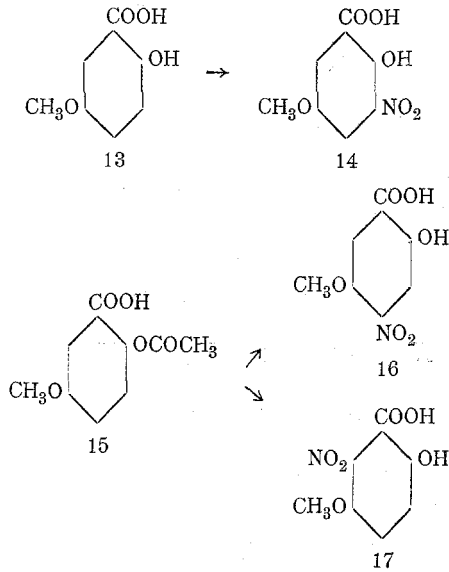
III. Isovanillinsäure 9 gibt die 2-6-Dinitroisovanillinsäure<sup>2</sup> 10, Acetylisovanillinsäure 11 die 5-Nitroisovanillinsäure 12.

<sup>1</sup> Weselsky und Benedikt, Monatshefte für Chemie, 2, 369 (1881).

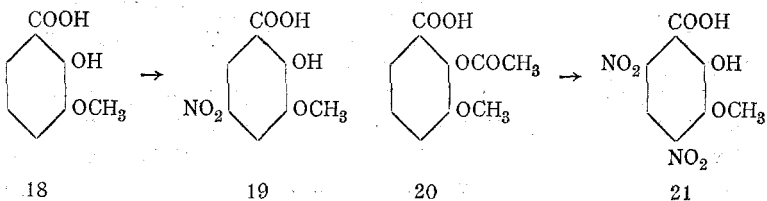
<sup>2</sup> Journal für Chemie, 1867, 520, und Monatshefte für Chemie, 31, 720 (1910).



IV. 5-Methyläthergentisinsäure 13 gibt die 3-Nitro-5-methyläthergentisinsäure 14,<sup>1</sup> die Acetyl-5-methyläthergentisinsäure 15 zwei Isomere, 4-Nitro-5-methyläthergentisinsäure 16 und 6-Nitro-3-methyläthergentisinsäure 17.

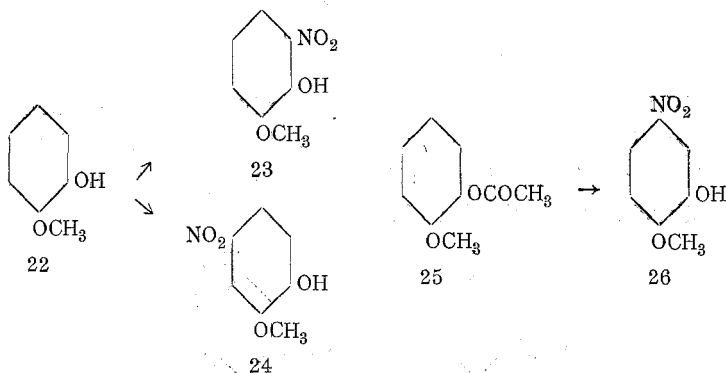


V. Guajacolcarbonsäure 18 gibt 5-Nitroguajacolcarbonsäure 19, Acetylguajacolcarbonsäure 20 gibt eine 4-6-Dinitroguajacolcarbonsäure 21; die Konstitution dieser letzten Säure ist nicht sicher.

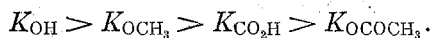


<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 33, 1243 (1912).

Dazu kommt der schon untersuchte Fall beim Guajacol.<sup>1</sup> Guajacol 22 gibt 4- und 6-Nitroguajacol (23, 24), Acetylguajacol 25 nur 5-Nitroguajacol 26.



Diese Beispiele zeigen, daß, im Fall die Phenolgruppe frei ist, Substitution nur unter ihrem Einfluß verläuft; wird sie acetyliert, so tritt sie nicht nur gegen die Methoxylgruppe, sondern sogar gegen die Carboxylgruppe zurück. Das gibt die Reihe:



Da es höchst wahrscheinlich ist, daß der *o*- und *p*-Substitution indirekte Substitution<sup>2</sup> vorangeht, muß man annehmen, daß die Phenolgruppe zur Bildung des intermediären Produktes sehr befähigt ist; beim Äther muß diese Eigenschaft schon sehr bedeutend kleiner sein, während die Acetylgruppe sie ganz verloren haben muß. Erst durch Temperatursteigerung erhalten diese Gruppen wahrscheinlich erst die Fähigkeit, die der Kernsubstitution vorangehenden Verbindungen zu bilden. Aus der Ähnlichkeit von [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O]CH<sub>3</sub> und [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O]COCH<sub>3</sub> ergibt sich, daß Anisol wie Acetylphenol dieselben Substitutionsprodukte (*o*- und *p*-Stellung) geben werden.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 33, 701 (1912).

<sup>2</sup> Im Sinne von Blankema; Rec. trav., 21, 281 (1902), und 23, 202 (1904).

<sup>3</sup> Daß die Acetylgruppe zur Bildung intermediärer Verbindungen befähigt sein dürfte, ergibt sich auch aus folgendem:

Es gibt Acetylphenol C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O—COCH<sub>3</sub> bei der Nitrierung dieselben Produkte wie Phenol (*o*- und *p*-Verbindung); Acetophenon C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCH<sub>3</sub> gibt *o*-, *m*- und wenig *p*-Verbindung. Die Fähigkeit zur Bildung des Zwischenproduktes ist bei der Acetylgruppe also vorherrschend, wenn sie mit Sauerstoff gebunden ist, sie sinkt bei Kohlenstoffbindung, wie Engler's Versuche, Ber. der Deutschen chem. Ges., 18, 2238 (1885), gezeigt haben.

Im zweiten Teil der Arbeit werden Messungen von Nitrierungsgeschwindigkeiten bei Phenol und Guajacol in Äther angeführt und das Verhalten von Anisol und Acetylphenol in einer Eisessiglösung gegenüber Salpetersäure untersucht. Die Messungen, welche in Äther ausgeführt wurden, ergaben ein merkwürdiges Ergebnis. Während bei Überschuß von Phenol oder Guajacol in Äther glatt Nitrierung eintritt, ist dies nicht der Fall, wenn Salpetersäure in einem nicht zu großen Überschuß vorhanden ist. Diese Beobachtung hat sehr viel mit der gemein, welche Meyer mit Griesbach und Kessler<sup>1</sup> gemacht hat, daß im Verhältnis von 1 Mol Salpetersäure mit 1 Mol Benzol die Nitrierung ungemein langsam eintritt. Sie geben folgenden Satz: »Vermehrung der (Salpeter-) Säure vermehrt den Umsatz, Vermehrung des Benzols vermindert ihn«. In diesem Sinne bedeutet also ein Zusatz am Benzol gleichsam eine Neutralisation der Säure.<sup>2</sup>

Um sich ungefähr den Grund dieser Beobachtung zu erklären, ist es von Wichtigkeit, zu wissen, welches der primäre Vorgang bei der Nitrierung sein wird. Schreibt man der Salpetersäure die Konstitution  $\text{OH}-\text{N}\left\langle\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \end{array}\right\rangle$  zu, so ist es das nächste, anzunehmen, daß die Hydroxylgruppe mit dem Kern Wasserstoff unter Wasseraustritt reagiert. Dies ist aber sicher nicht der primäre Vorgang, es ist viel wahrscheinlicher, anzunehmen, daß zuerst salpetrige Säure gebildet wird, und zwar unter Mit Hilfe der organischen Substanz.<sup>3</sup> Zeigt nun der Fall, daß bei äquivalenten Mengen oder im Überschuß von Salpetersäure Nitrierung nicht eintritt, so wird man annehmen, daß zur Bildung der salpetrigen Säure ein Überschuß an der Substanz vorhanden sein muß, die eben nitriert werden soll. Es lassen sich daraufhin mehrere Wege voraussehen, die bis zur Substitution der  $\text{NO}_2$ -Gruppe zu durchlaufen wären. Da aber mehrere Möglichkeiten vorliegen, in allen Fällen Zwischenprodukte anzunehmen sind, deren Existenz zu beweisen wäre, sehe ich

<sup>1</sup> Zeitschr. für physik. Chemie, 2, 713 (1888).

<sup>2</sup> Ein Einfluß des Mediums kommt erst in zweiter Linie in Betracht.

<sup>3</sup> Martinsen hat salpetrige Säure während der Nitrierung nachgewiesen.

davon ab, hier schon eine Theorie des Nitrierungsvorganges zu geben. Doch ist zu hoffen, daß auf dem hier eingeschlagenen Weg vielleicht noch einiges zu finden sein wird.

In den Fällen, wo Phenol im Überschuß vorhanden war, verlief die Nitrierung vollkommen normal nach dem Gesetz für bimolekulare Reaktionen. Die gerechneten Konstanten stimmen sehr schlecht und ist dies nur auf Beobachtungsfehler bei der ungemein rasch verlaufenden Reaktion zurückzuführen.

Die Nitrierungsgeschwindigkeiten von Anisol und Acetylphenol ließen sich in Äther wegen des auffallend langsamen Verlaufes nicht messen. In Eisessig als Lösungsmittel wurde zwar Anisol, aber Acetylphenol nur wenig nitriert. In beiden Fällen ist der Verlauf so, daß er zur genaueren Definition nicht geeignet ist.

## I. Teil.

### Nitrierung des Acetylhydrochinonmonomethyläthers.

#### 3-Nitrohydrochinonmonomethyläther.

Zur Darstellung dieser Verbindung mußte das Acetylprodukt des Hydrochinonmonomethyläthers dargestellt werden, welches leicht erhalten wird, wenn man den reinen Hydrochinonmonomethyläther<sup>1</sup> in überschüssigem Essigsäureanhydrid einträgt, wobei nach Zusatz von zwei Tropfen Schwefelsäure unter Erwärmung Acetylierung eintritt. Nach einigen Stunden wird hierauf im Vakuum destilliert. Der Siedepunkt des Acetylhydrochinonmonomethyläthers liegt bei 18 *mm* zwischen 134 bis 135°, bei 33 *mm* zwischen 147 bis 148°, unter normalem Druck (751 *mm*) siedet er bei 243°. Man erhält eine stark lichtbrechende Flüssigkeit, die lange unterkaltet bleiben kann, denn erst nach längerem Stehen erstarrt sie zu einer wasserklaren Krystallmasse. Schmelzpunkt 31 bis 32°.

Die Analyse stimmt auf den Acetylhydrochinonmonomethyläther.

0·3154 g gaben 0·7498 g CO<sub>2</sub>, 0·1624 g H<sub>2</sub>O.

Gef. C 64·83, H 5·70%; ber. für C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>: C 65·02, H 6·06%.

<sup>1</sup> Ullman, Ann., 327, 116 (1902).

Nitrierung. Ein Teil Acetylhydrochinonmonomethyläther wird in zwei Teilen Eisessig gelöst und zu dieser in Eis gekühlten Lösung läßt man einen Teil rote rauchende Salpetersäure ( $d = 1.52$ ) langsam zutropfen, wobei die Temperatur des Reaktionsgemisches nicht viel über  $10^\circ$  steigen soll. Nach erfolgter Eintragung der Salpetersäure läßt man unter häufigem Durchschütteln der Lösung noch 1 bis 2 Stunden in Eis stehen. Es scheiden sich dann schöne, lange, farblose Nadeln des Nitroacetylhydrochinonmonomethyläthers aus, von welchen abfiltriert wird. Das Filtrat gibt nach Zusatz von Wasser davon eine weitere Menge. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol, in welchem das Produkt bei Zimmertemperatur wenig, sehr leicht aber in der Siedehitze löslich ist, erhält man prachtvolle farblose Nadeln, die konstant bei  $106^\circ$  schmelzen. Sie sind mit Wasserdampf etwas flüchtig. Ausbeute sehr gut.

Die Analyse stimmt auf den Nitroacetylhydrochinonmonomethyläther.

I.  $0.1796\text{ g}$  gaben  $0.3387\text{ g CO}_2$ ,  $0.0630\text{ g H}_2\text{O}$ .

II.  $0.1728\text{ g}$  gaben  $0.3233\text{ g CO}_2$ ,  $0.0711\text{ g H}_2\text{O}$ .

Gef. C I  $51.43$ , II  $51.02$ ; H I  $3.92$ , II  $4.60\%$ ; ber. für  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$ : C  $51.16$ , H  $4.29\%$ .

Verseifung. Die Verseifung dieses Acetylproduktes mit Kalilauge muß vorsichtig ausgeführt werden. Man zerteilt das Acetylprodukt in Wasser (ein Teil in fünf Teilen Wasser) von etwa  $80^\circ$  und fügt tropfenweise eine berechnete Menge KOH ( $\frac{1}{2}$  n.) hinzu; ein Überschuß ist zu vermeiden. Auch ein längeres Stehenlassen des verseiften Produktes in alkalischer Lösung setzt die Ausbeute an reinem Produkt erheblich herab und es ist besser, die Verseifung in kleineren Mengen auszuführen. Aus der alkalischen Lösung wird durch Kohlensäure oder Salzsäure mehr oder weniger reiner 3-Nitrohydrochinonmonomethyläther ausgefällt. Die Mutterlauge muß, da beträchtliche Mengen davon in Lösung bleiben, ausgeäthert werden. Man krystallisiert dann zuerst einigemal aus Benzol, aus welchem beim Erkalten körnige Krystalle von noch unreinem Produkt erhalten werden. Ändert sich dann der Schmelzpunkt nicht mehr viel, krystallisiert man aus Wasser um. Daraus wird

der 3-Nitrohydrochinonmonomethyläther in reinen, hellgelben Nadelchen erhalten, die zwischen 97 bis 99° schmelzen. Sie sind in siedendem Benzol und Wasser leicht, mäßig bei Zimmertemperatur darin löslich.

I. 0·1850 g gaben 0·3403 g CO<sub>2</sub>, 0·0763 g H<sub>2</sub>O.

II. 0·1664 g gaben 0·3008 g CO<sub>2</sub>, 0·0582 g H<sub>2</sub>O.

Gef. C I 49·30, II 50·16; H I 3·91, II 4·61<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; ber. für C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N: C 49·68, H 4·18<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Der beschriebene 3-Nitrohydrochinonmonomethyläther ist verschieden von dem, der durch Nitrierung des Hydrochinonmonomethyläthers erhalten wurde<sup>1</sup> oder auch durch Verseifung des Nitrohydrochinondimethyläthers.<sup>2</sup> Dies folgt aus der Verschiedenheit der Schmelzpunkte, der Farbe — der 2-Nitrohydrochinonmonomethyläther ist orange gefärbt —, der Löslichkeit in Petroläther oder Ligroin etc. Auch ist der 3-Nitrohydrochinonmonomethyläther mit Wasserdampf nicht erheblich flüchtig, was auch in bekannter Weise dafür spricht, daß die Nitrogruppe nicht in Orthostellung zur Hydroxylgruppe sich befindet.

Der 3-Nitrohydrochinonmonomethyläther ist ein empfindlicher Indikator; er zeigt beim Übergang der sauren Lösung in die alkalische einen Farbwechsel von Zitronengelb in Orange. Es genügen schon wenige Stäubchen davon, um diesen Übergang deutlich zu sehen. So wurde gefunden bei Verwendung von Phenolphthalein als Indikator das Verhältnis  $\frac{1}{10}$  n.  $\frac{\text{KOH}}{\text{H}_2\text{SO}_4}$  zu 0·9891, bei Verwendung von 3-Nitrohydrochinonmonomethyläther im Mittel aus drei Bestimmungen 0·9875. Auch Titrationen von Soda wurden ausgeführt; es zeigte sich, daß der 3-Nitrohydrochinonmonomethyläther so wie Phenolphthalein für das Bicarbonat unempfindlich ist. Bei einer Menge von 0·2073 g Soda wurde mit ersterem als Indikator 0·2083 g, bei 0·2157 g 0·2177 g Soda titriert.

### Nitrierung der Vanillinsäure.

Tieman<sup>3</sup> gibt an, daß eine direkte Nitrierung der Vanillinsäure mit Salpetersäure nicht möglich ist, da Vanillinsäure

<sup>1</sup> Weselsky und Benedikt, Monatshefte für Chemie, 2, 369 (1881).

<sup>2</sup> Kaufmann und Fritz, Ber. der Deutschen chem. Ges., 39, 4244 (1906); 43, 1214 (1910).

<sup>3</sup> Ber. der Deutschen chem. Ges., 9, 943 (1876).



dabei vollständig zerstört wird. In Anbetracht der Wichtigkeit unternahm ich es, unter Verwendung einer entsprechend verdünnteren Salpetersäure Vanillinsäure direkt zu nitrieren. Es wurden je 2 g Vanillinsäure in einem starkwandigen Rundkolben in 30  $cm^3$  8prozentiger Salpetersäure verteilt und der zugeschmolzene Kolben 24 Stunden im Thermostaten von 48° an der Welle schütteln gelassen. Beim Öffnen zeigte sich hernach, daß im Kolben ein sehr starker Druck vorhanden war, herrührend von der Kohlensäure, die durch eine teilweise Zersetzung der Vanillinsäure als auch durch Abspaltung der Carboxylgruppe entstanden ist. Der Bodenkörper im Kolben ist ein Gemisch von 5-Nitrovanillinsäure und 3,5-Dinitroguajacol, die Lösung ist gelb gefärbt und zeigt einen charakteristischen Geruch nach Blausäure, sie wurde in der Regel nicht näher untersucht. Der Bodenkörper wurde nach dem Absaugen in etwa 100  $cm^3$  Wasser zerteilt und dann Kalilauge bis zur alkalischen Reaktion hinzugefügt; es scheidet sich dabei das schwer lösliche Kaliumsalz des Dinitroguajacols aus,<sup>1</sup> während die 5-Nitrovanillinsäure in Lösung bleibt. Zur Charakterisierung des Dinitroguajacols habe ich das Salz analysiert.

0.2998 g gaben 0.1134 g  $K_2SO_4$ .

Gef. K 16.97%, ber. für  $C_7H_5O_6N_2K$ : K 15.50%.

Aus dem Kaliumsalz wird durch Salzsäure fast reines Dinitroguajacol gefällt, welches durch den Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt festgestellt wurde.

Man kann die beiden entstandenen Stoffe auch durch Auskochen mit Benzol trennen; Dinitroguajacol ist in Benzol leicht löslich, die Nitrovanillinsäure sehr mäßig.

Es gaben 4 g Vanillinsäure 1.4 g Dinitroguajacol und 1.3 g 5-Nitrovanillinsäure.

Die 5-Nitrovanillinsäure hatte nach dem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmelzpunkt 215° und ist als solche noch durch den Mischschmelzpunkt mit der 5-Nitrovanillinsäure

---

<sup>1</sup> Bamberger und Landsiedl haben dieses Salz schon beschrieben. Monatshefte für Chemie, 18, 488 (1887).

nach Klemenc<sup>1</sup> dargestellt und durch die folgende Analyse identifiziert worden.

0·1886 g gaben 0·3147 g CO<sub>2</sub>, 0·0558 g H<sub>2</sub>O.

Gef. C 45·50, H 3·31%; ber. für C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub>N: C 45·07, H 3·28%.

Durch diese Versuche ist ein Weg angegeben, die 5-Nitrovanillinsäure direkt ohne die bisher angegebenen Umwege herzustellen. Es wird sich durch eine kürzere Einwirkungsdauer (etwa 12 Stunden) und eine tiefere Temperatur die Ausbeute noch wesentlich verbessern lassen.

Wird Vanillinsäuremethylester in Äther gelöst und fügt man absolute Salpetersäure dieser Lösung hinzu, so krystallisiert in gelben Blättchen reiner 5-Nitrovanillinsäuremethylester, Schmelzpunkt 155°, aus.

#### Nitrierung der Acetylvanillinsäure.

Es wurde ein Teil Acetylvanillinsäure in zwei Teile rote rauchende Salpetersäure ( $d = 1·52$ ) (auf 0° abgekühlt) eingetragen. Nach erfolgter Eintragung wurde noch 2 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen; es tritt dabei noch eine erhebliche Erwärmung der Reaktionsmasse ein und muß daher zeitweise gekühlt werden. Nach dem Eingießen in Wasser wurde das abfiltrierte Nitrierungsprodukt ohne weitere Reinigung mit Kalilauge verseift. Durch Ansäuern erhält man die schon von Tieman und Matsmoto<sup>2</sup> dargestellte und von Pschorr und Sumuleanu<sup>3</sup> für eine 2-Nitrovanillinsäure gehaltene Nitrovanillinsäure, welche nach dem Umkrystallisieren aus Wasser und Benzol sich scharf bei 246° zersetzte. Sie ist rein weiß. Wie sich zeigte, ist die erhaltene Säure eine 2-Nitrovanillinsäure, entsprechend der Annahme von Pschorr und Sumuleanu. Denn wird sie mit Diazomethan methyliert, so erhält man den 2-Nitroveratrumsäuremethylester vom Schmelzpunkt 126°.<sup>4</sup> Daß dies nur der Ester der 2-Nitroveratrumsäure sein kann, folgt ferner aus dem Vergleich mit den Methylestern

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 33, 375 (1912).

<sup>2</sup> Ber. der Deutschen chem. Ges., 9, 944 (1876).

<sup>3</sup> Ber. der Deutschen chem. Ges., 32, 3406 (1899).

<sup>4</sup> Pschorr und Sumuleanu, Ber. der Deutschen chem. Ges., 32, 3409 (1899); Zincke und Franke, Ann., 293, 175 (1896).

der übrigen zwei noch möglichen Nitroveratrumsäuren.<sup>1</sup> Der Mischschmelzpunkt mit dem 6-Nitroveratrumsäuremethylester (Schmelzpunkt 143°) gab eine tiefe Depression.

Der Methylester der 2-Nitroveratrumsäure krystallisiert aus Äther in schönen meßbaren Krystallen aus.

Durch Verseifung des beschriebenen 2-Nitroveratrumsäuremethylesters erhielt ich die 2-Nitroveratrumsäure vom Schmelzpunkt 201 bis 202, entsprechend der Literaturangabe.

### Nitrierung der Acetylisovanillinsäure.<sup>2</sup>

#### 5-Nitroisovanillinsäure.

Es wurde ungefähr nach der Vorschrift von Matsmoto<sup>2</sup> gearbeitet, der bei der Nitrierung der Acetylisovanillinsäure eine Nitroisovanillinsäure von unbekannter Konstitution erhielt und der in der Literatur wohl ohne Grund jetzt die Konstitution einer 6-Nitroisovanillinsäure zugeschrieben wird; daß die erhaltene Säure nur eine 5-Nitroisovanillinsäure sein kann, zeigt eindeutig die folgende Untersuchung. Zu der Vorschrift von Matsmoto wäre hinzuzufügen, daß eine Erwärmung des Nitrierungsgemisches nicht nötig und direkt zu vermeiden ist, da sonst die Ausbeute ganz erheblich verringert wird. Es wurde daher ein Teil Acetylisovanillinsäure in einen Teil rote rauchende Salpetersäure ( $d = 1.52$ ) bei Zimmertemperatur eingetragen und jede Erwärmung durch Eiskühlung vermieden. Nachdem einige Stunden stehen gelassen wurde, goß ich in Wasser, worauf das ausgeschiedene Produkt ohne weitere Reinigung mit etwas mehr als der berechneten Menge Kalilauge verseift wurde. Nach dem Ansäuern und Ausäthern wurde die erhaltene 5-Nitroisovanillinsäure aus Wasser und Benzol umkrystallisiert. Aus letzterem Lösungsmittel erhielt ich die Säure in rein weißen kleinen Nadelchen, die scharf bei 174° schmolzen.

0.1463 g gaben 0.2400 g CO<sub>2</sub>, 0.0493 g H<sub>2</sub>O.

Gef. C 44.74, H 3.77%; ber. für C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub>N: C 45.07, H 3.31%.

<sup>1</sup> Der Schmelzpunkt des 5-Nitroveratrumsäuremethylesters liegt bei 78°, des 6-Nitroveratrumsäuremethylesters bei 143°.

<sup>2</sup> Ber. der Deutschen chem. Ges., 11, 133 (1878).

Wird diese Säure mit Diazomethan methyliert, so erhält man den 5-Nitroveratrumsäuremethylester, der bei der Verseifung mit 1 Mol Kalilauge sofort rein die 5-Nitroveratrumsäure gab. Sie hatte einen Schmelzpunkt von  $196^{\circ}$  und zeigte mit reiner 5-Nitroveratrumsäure nach Zincke und Francke<sup>1</sup> dargestellt, vermengt keine Schmelzpunktdepression, hingegen ergab sich eine sehr tiefe Depression beim Vermengen mit 6-Nitroveratrumsäure.

Die Nitrierung der Acetylisovanillinsäure gab nur ein Produkt — die beschriebene 5-Nitroisovanillinsäure. Denn die erhaltenen Produkte hatten sofort scharfe und richtige Schmelzpunkte, während diese beim Vermengen mit Spuren der übrigen möglichen Isomeren, wie durch Versuche festgestellt werden konnte, starke Depression zeigten.

### Nitrierung der Isovanillinsäure.

#### 2-6-Dinitroisovanillinsäure.

Die Nitrierung der Isovanillinsäure ist schon vor langer Zeit durch Matthiessen und Foster<sup>2</sup> ausgeführt worden. Sie erhielten eine 2-6-Dinitroisovanillinsäure, deren Konstitution von Wegscheider und Klemenc<sup>3</sup> festgestellt worden ist. Ich habe die Nitrierung der Isovanillinsäure für wässrige Lösung ausgeführt und erhielt in sehr guter Ausbeute dieselbe 2-6-Dinitroisovanillinsäure, wie sie durch Verseifung des 2-6-Dinitroveratrumsäuremethylesters von Wegscheider und Klemenc erhalten worden ist.

Es wurden 2 g Isovanillinsäure mit 30 cm<sup>3</sup> 8prozentiger Salpetersäure im zugeschmolzenen Rundkolben 15 Stunden im Thermostaten von  $48^{\circ}$  an der Welle geschüttelt. Die erhaltene klare Lösung wurde ausgeäthert und der Ätherrückstand aus Wasser umkrystallisiert. Es krystallisierte die 2-6-Dinitroisovanillinsäure daraus mit 1 Mol Krystallwasser, hatte den Zersetzungspunkt bei  $207^{\circ}$  und gab mit der 2-6-Dinitroisovanillinsäure keine Schmelzpunktdepression.

0·2853 g lufttrockener Substanz verloren bei  $100^{\circ}$  0·0185 g H<sub>2</sub>O.

Gef. 6·48% H<sub>2</sub>O, ber. für C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 6·53%.

<sup>1</sup> Ann., 293, 190 (1896).

<sup>2</sup> Jahresber. für Chemie, 1867, 520.

<sup>3</sup> Monatshefte für Chemie, 31, 720 (1910).

## Nitrierung der Guajacolcarbonsäure.

## 5-Nitroguajacolcarbonsäure.

Die Guajacolcarbonsäure wurde von der Chemischen Fabrik von Heyden A. G. Radebeul-Dresden in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt, es sei daher der genannten Firma auch an dieser Stelle herzlichst gedankt. Das erhaltene Produkt ließ sich nach einigen Umkrystallisierungen aus Wasser und Benzol analysenrein erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei  $151^{\circ}$ .

I.  $0\cdot1711\text{ g}$  gaben  $0\cdot3601\text{ g CO}_2$ ,  $0\cdot0705\text{ g H}_2\text{O}$ .

II.  $0\cdot1859\text{ g}$  gaben  $0\cdot3897\text{ g CO}_2$ ,  $0\cdot0725\text{ g H}_2\text{O}$ .

Gef. C I  $57\cdot39$ , II  $57\cdot17\%$ , H I  $4\cdot61$ , II  $4\cdot36\%$ ; ber. für Guajacolcarbonsäure  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$ : C  $57\cdot11$ , H  $4\cdot79\%$ .

Die Krystallwasserbestimmung der aus Wasser umkrystallisierten Guajacolcarbonsäure ergab, daß die lufttrockene Substanz bei  $100^{\circ}$  rasch das Wasser verliert, aber eine Konstanz nicht zu erreichen ist, denn schon bei  $100^{\circ}$  scheint die Säure merklich flüchtig zu sein.<sup>1</sup>

$0\cdot2563\text{ g}$  lufttrockener Substanz verloren bei  $100^{\circ}$   $0\cdot0279\text{ g H}_2\text{O}$ .

Gef.  $10\cdot92\%$   $\text{H}_2\text{O}$ ; ber. für  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ :  $10\cdot71\%$   $\text{H}_2\text{O}$ .

Mit  $\frac{1}{10}$  n. KOH und Phenolphthalein als Indikator läßt sich die Guajacolcarbonsäure nicht gut titrieren; man findet immer 1 bis  $1\cdot5\%$  zu hohe Werte.

Veresterung. Die Guajacolcarbonsäure läßt sich, in überschüssigem Methylalkohol gelöst, mit Salzsäure glatt verestern. Das Rohprodukt hatte einen Methoxylgehalt von  $33\cdot6\%$ , während  $34\cdot0\%$  für den Ester berechnet sind.

Diazomethan im Überschuß 12 Stunden auf die Säure einwirken gelassen, methyliert sie nur sehr unvollständig. Das Rohprodukt einer solchen Einwirkung zeigt neben sehr unscharfem Schmelzpunkt sehr stark noch die für die freie Säure charakteristische blaue  $\text{FeCl}_3$ -Reaktion.

Die Guajacolcarbonsäure läßt sich sowohl mit Essigsäureanhydrid als auch mit Acetylchlorid sehr unvollkommen acetylieren.

Als leicht acetylierbar erweist sich der Guajacolcarbonsäuremethylester. Mit Essigsäureanhydrid und zwei Tropfen Schwefelsäure geht der Ester sofort unter Erwärmung in das Acetylprodukt über. Nach dem Abdestillieren der Essigsäure

<sup>1</sup> Auf diesen Umstand ist es vielleicht zurückzuführen, daß ein hoher Krystallwassergehalt seinerzeit gefunden worden ist. Ber. der Deutschen chem. Ges., 23, Rf. 418.

und des überschüssigen Anhydrides im Vakuum geht der Acetylguajacolcarbonsäuremethylester bei 34 *mm* Hg scharf bei 193° als ein dickes Öl über, das nach längerem Stehen zu einem weißen Stoff vom Schmelzpunkt 62 bis 63° erstarrt. Aus einer konzentrierten Lösung in Methylalkohol werden große wasserklare Krystalle erhalten.

Die Analyse stimmt auf Acetylguajacolcarbonsäuremethylester.

0·1599 *g* gaben 0·3445 *g* CO<sub>2</sub>, 0·0761 *g* H<sub>2</sub>O.

Gef. C 58·76, H 5·32<sub>0</sub>/<sub>0</sub>; ber. für C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>: C 58·90, H 5·39<sub>0</sub>/<sub>0</sub>.

Die Nitrierung der Guajacolcarbonsäure wurde mit dem Methylester von Einhorn und Pfyl<sup>1</sup> bereits ausgeführt, die einen Nitroguajacolcarbonsäuremethylester unbekannter Konstitution erhalten haben. Ich ging beim Studium der Nitrierung nicht vom Ester aus, sondern nitrierte direkt die Säure. Es wurde in Wasser und in Eisessig nitriert. Im ersten Falle wurden je 3 *g* Guajacolcarbonsäure in 30 *cm*<sup>3</sup> 8prozentiger Salpetersäure im Thermostaten von 48° im zugeschmolzenen Kolben 24 Stunden geschüttelt; man erhielt dabei fast quantitativ die 5-Nitroguajacolcarbonsäure, die nur zum geringen Teil in Lösung sich befindet. Häufiger ist folgendermaßen gearbeitet worden. Ein Teil Säure wurde in fünf Teilen Eisessig zerteilt, dazu tropfenweise unter guter Kühlung 3 *cm*<sup>3</sup> rauchende Salpetersäure (1·52) gegeben. Es wird das Gemisch 1 bis 1½ Stunden in Eis stehen gelassen und während dieser Zeit, da Lösung nicht eintritt, gut geschüttelt, dann auf Eis ausgegossen und das abfiltrierte Produkt zweimal aus Wasser umkrystallisiert. Daraus erhält man die 5-Nitroguajacolcarbonsäure in filzigen Nadeln oder auch in kleinen Nadelchen; sie schmilzt unter Zersetzung bei 227°.

Die wässrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rotbraune Farbenreaktion.

Die Analyse gab folgende Werte:

I. 0·1557 *g* gaben 0·2599 *g* CO<sub>2</sub>, 0·0507 *g* H<sub>2</sub>O.

II. 0·1601 *g* gaben 0·2638 *g* CO<sub>2</sub>, 0·0481 *g* H<sub>2</sub>O.

<sup>1</sup> Ann., 311, 61 (1899).

Gef. I C 45·52, II 44·93, I H 3·64, II 3·36; ber. für Nitroguajacolcarbonsäure  $C_8H_7O_6N$ : C 45·07, H 3·31 $\frac{1}{10}$ .

Salze. Wird die Nitroguajacolcarbonsäure in überschüssiger Kalilauge gelöst und Kohlensäure in diese Lösung eingeleitet, so scheidet sich ein orange gefärbtes Kalisalz ab.

0·2808 g gaben 0·0989 g  $K_2SO_4$ .

Gef. K 15·80 $\frac{1}{10}$ , ber. für  $C_8H_6O_6NK$ : K 15·56 $\frac{1}{10}$ .

Auch das in Nadeln krystallisierende Ammoniumsalz ist in Wasser schwer löslich.

Konstitutionsbestimmung. Es wurde die Lösung der 5-Nitroguajacolcarbonsäure in Anilin mehrere Stunden am Rückflußkühler gekocht, dann die etwas erkaltete Lösung in starke Salzsäure gegossen, von den dabei entstandenen geringen Niederschlagsmengen abfiltriert und die Lösung ausgeäthert. Der Rückstand nach dem Verdunsten des Äthers wurde mit Kalilauge verrieben und in diese Lösung Kohlensäure eingeleitet; es scheidet sich neben 4-Nitroguajacol auch noch das schwer lösliche Kaliumsalz der Säure ab. Es wurde mehr Wasser hinzugefügt und ohne Rücksicht darauf zu nehmen, ob alles in Lösung gegangen ist, ausgeäthert. Der Äther hinterließ nach dem Abdestillieren fast reines 4-Nitroguajacol, welches einmal aus Wasser umkrystallisiert, zwischen 99 bis 100° schmolz und mit dem 4-Nitroguajacol, aus Guajacol dargestellt,<sup>1</sup> vermischt, keine Schmelzpunktdepression gab.

#### Nitrierung des Acetylguajacolcarbonsäuremethylesters. 4-6-Dinitroguajacolcarbonsäure.

Daß die Nitrierung dieses Acetylesters schwer vor sich geht, macht sich bereits beim präparativen Arbeiten bemerkbar. Werden z. B. 2·5 g desselben in 2 g Eisessig gelöst und bei Zimmertemperatur 4  $cm^3$  rote rauchende Salpetersäure hinzugefügt, 12 Stunden stehen gelassen und dann aufgearbeitet, so findet man den Stoff fast unangegriffen; er zeigt nach der Verseifung die blaue Eisenchloridreaktion.

2 g Acetylguajacolcarbonsäuremethylester werden in 4  $cm^3$  auf  $-10^\circ$  bis  $-20^\circ$  abgekühlte rote rauchende Salpetersäure

<sup>1</sup> Klemenc, Monatshefte für Chemie, 33, 705 (1912).

( $d = 1.52$ ) eingetragen und länger als 12 Stunden bei  $0^\circ$  noch stehen gelassen. Die beim Eingießen in Wasser erhaltene Fällung wird mit Kalilauge verseift und das beim Ansäuern ausfallende Produkt im Vakuum scharf getrocknet. Man kocht dann mit reinem Benzol mehrereremal aus, welches das zum Teil schmierige Produkt auflöst. Geht nicht mehr viel in Lösung, so wird aus Wasser umkrystallisiert. Man erhält durchsichtige, wie Naphtalin aussehende Blättchen, die bei  $195^\circ$  unter teilweiser Zersetzung schmelzen.

I.  $0.1724\text{ g}$  gaben  $0.2331\text{ g CO}_2$ ,  $0.0417\text{ g H}_2\text{O}$ .

II.  $0.1979\text{ g}$  gaben  $0.2677\text{ g CO}_2$ ,  $0.0409\text{ g H}_2\text{O}$ .

III.  $0.2369\text{ g}$  gaben  $0.3195\text{ g CO}_2$ ,  $0.0432\text{ g H}_2\text{O}$ .

Gef. C I 36.87, II 36.89, III 36.78%; H I 2.70, II 2.31, III 2.04%;  
ber. für  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_8\text{N}_2$ : C 37.20, H 2.35%.

Die zur Konstitutionsaufklärung dieser Säure vorgenommenen Methylierungsversuche gaben alle ein negatives Resultat, so daß schließlich infolge Materialmangel weitere Versuche eingestellt werden mußten. Ich glaube jedoch, auf Grund der hier dargelegten Tatsachen für die Säure die Konstitution einer 4-6-Dinitroguajakolcarbonsäure mit viel Recht anzunehmen.

### Nitrierung des 5-Methyläthergentisinsäuremethylesters.

#### 3-Nitro-5-Methyläthergentisinsäure.

Über das Resultat dieser Untersuchung ist seinerzeit schon berichtet worden.<sup>1</sup> Es wurde eine 3-Nitro-5-Methyläthergentisinsäure erhalten, in welcher die Stellung der Nitrogruppe nicht direkt bestimmt worden ist; ihre Stellung in 3 wurde als höchst wahrscheinlich angenommen. Die nun ausgeführte Konstitutionsbestimmung der Säure bestätigt die Stellung der Nitrogruppe in 3.

Konstitutionsbestimmung. Wird die Lösung der 3-Nitro-5-methyläthergentisinsäure in Anilin  $\frac{3}{4}$  Stunden am Rückflußkühler gekocht, so färbt sie sich nach dieser Zeit tief dunkel, gießt man dann in starke Salzsäure, so scheidet sich eine dunkelbraune bis schwarze Masse ab. Wird diese

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 33, 1233 (1912).



nach dem Abfiltrieren mit Kalilauge verrieben, so geht mit blutroter Farbe 2-Nitrohydrochinonmonomethyläther in Lösung, während der größte Teil dabei ungelöst zurückbleibt. Beim Einleiten von Kohlensäure in die alkalische Lösung scheidet sich in orange gefärbten Nadelchen fast reiner 2-Nitrohydrochinonmonomethyläther vom Schmelzpunkt  $80^{\circ}$  ab, der mit dem nach Weselsky und Benedikt<sup>1</sup> dargestellten vermengt, keine merkliche Schmelzpunktdepression zeigt.

### Nitrierung

des Acetyl-5-Methyläthergentisinsäuremethylesters.

4-Nitro-5-Methyläthergentisinsäure.

6-Nitro-5-Methyläthergentisinsäure.

Acetyl-5-Methyläthergentisinsäuremethylester. Wird 5-Methyläthergentisinsäuremethylester in Essigsäureanhydrid gelöst und dazu zwei Tropfen Schwefelsäure gefügt, so tritt unter starker Erwärmung Acetylierung ein. Nach sechsständigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde mit  $\text{BaCO}_3$  geschüttelt und dann im Vakuum destilliert. Bei der dritten Destillation ging unter 14 mm Druck der Acetyl-5-Methyläthergentisinsäuremethylester konstant zwischen  $180$  bis  $181^{\circ}$  als ein dickes schweres Öl über.

Die Analyse lieferte stimmende Werte.

I.  $0.2393\text{ g}$  gaben  $0.5157\text{ g CO}_2$ .

II.  $0.1628\text{ g}$  gaben  $0.3500\text{ g CO}_2$ ,  $0.0760\text{ g H}_2\text{O}$ .

Gef. C I 58.77, II 58.64; H I —, II 5.22%; ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_5$ : C 58.90, H 5.39%.

5 g Acetyl-5-Methyläthergentisinsäuremethylester werden aus einer Pipette zu  $8\text{ cm}^3$  roter rauchender Salpetersäure ( $d = 1.52$ ), die durch eine Eis-Salzmischung auf  $-10$  bis  $-20^{\circ}$  abgekühlt wird, langsam zutropfen gelassen. Es tritt dabei eine ziemlich starke Erwärmung ein. Indes muß das Zufließenlassen so reguliert werden, daß nie die Temperatur des Nitrierungsgemisches viel über  $0^{\circ}$  steigt; gegen das Ende ist die Temperatursteigerung nur mehr gering. Man läßt mindestens

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 2, 369 (1881).

noch 12 Stunden das Nitrierungsgemisch in guter Eiskühlung stehen und gießt dann auf Eis. Das sich abscheidende Öl erstarrt in der Regel bald,<sup>1</sup> es wird abfiltriert und mit Kalilauge in kleinem Überschuß am Wasserbad verseift. Man säuert an; die Fällung wird mit dem Ausätherungsprodukt der Mutterlauge vereinigt und im Vakuum über Schwefelsäure scharf getrocknet, worauf dieses Produkt mit Benzol ausgekocht wird. Es wurde für etwa 15 g Substanz jedesmal 120 cm<sup>3</sup> Benzol genommen; da die in Lösung gehende 4-Nitro-5-Methyläthergentisinsäure sich nicht sofort löst, muß das Auskochen mit immer neuen Mengen Benzol fünf- bis achtmal wiederholt werden. Es geht dabei auch etwas von der in Benzol bedeutend schwerer löslichen 6-Nitro-5-Methyläthergentisinsäure in Lösung und man bemerkt erst gegen das Ende des Auskochens aus dem Benzol immer mehr neben den für die 4-Nitrosäure charakteristischen filzigen Nadeln schöne wasserhelle Blättchen der 6-Nitrosäure auskrystallisieren. Wenn letztere überwiegen, hört man mit dem Auskochen auf.

Man vereinigt die durch das Auskochen gewonnenen Fraktionen der 4-Nitro-5-Methyläthergentisinsäure und krystallisiert noch einigemal aus Benzol um. Sie krystallisiert aus diesem in schönen filzigen Nadeln, die beim Trocknen in ein gelbes Pulver zerfallen. Ganz ähnlich verhält sich die Säure beim Umkrystallisieren aus Wasser. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 191 und 192°. Ausbeute 0·8 g.

Die Analyse stimmt auf die Nitromonomethyläthergentisinsäure.

I. 0·2059 g gaben 0·3396 g CO<sub>2</sub>, 0·0607 g H<sub>2</sub>O.

II. 0·2087 g gaben 0·3457 g CO<sub>2</sub>, 0·0691 g H<sub>2</sub>O.

III. 0·1687 g gaben nach Zeisel 0·1630 g AgJ.

Gef. C I 44·98, II 45·17%, H I 3·29, II 3·70%; OCH<sub>3</sub> III 12·76; ber. für C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub>N = C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>N(OCH<sub>3</sub>): C 45·07, H 3·28, OCH<sub>3</sub> 14·55%.

Diese Säure ist verschieden von der 3-Nitro-5-Methyläthergentisinsäure (Schmelzpunkt 181°), denn sie gibt mit letzterer vermischt eine Schmelzpunktdepression von mehr als 40°.

<sup>1</sup> Es kann sich auch ein schleimiger Niederschlag bilden, der nicht zum Erstarren zu bringen ist. In so einem Fall ist die Nitrierung unvollständig geblieben.

Der beim Auskochen mit Benzol als Rückstand verbleibende Teil wird in der zur Lösung gerade hinreichenden Menge siedenden Wassers gelöst, nach Zusatz von Tierkohle noch einige Zeit gekocht und abfiltriert. Aus der erkaltenden Lösung scheiden sich dünne, etwas gelb gefärbte Blättchen der 6-Nitro-5-Methyläthergentisinsäure aus. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 221°.

Bei etwa 150° sublimiert die Säure in feinen Nadeln oder Blättchen unverändert. Ausbeute ungefähr 2 g.

Die Analyse stimmt auf eine Nitromonomethyläthergentisinsäure.

I. 0·1888 g gaben 0·3139 g CO<sub>2</sub>, 0·0592 g H<sub>2</sub>O.

II. 0·1605 g gaben 0·2682 g CO<sub>2</sub>, 0·0510 g H<sub>2</sub>O.

III. 0·1893 g gaben 0·3149 g CO<sub>2</sub>, 0·0594 g H<sub>2</sub>O.

IV. 0·1738 g gaben nach Zeisel 0·1873 g AgJ.

Gef. C I 45·34, II 45·57, III 45·36%; H I 3·50, II 3·55, III 3·51%; OCH<sub>3</sub> IV 14·23; ber. für C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub>N = C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>N(OCH<sub>3</sub>): C 45·07, H 3·28, OCH<sub>3</sub> 14·55%.

Veresterung und Konstitutionsbestimmung. Mit Methylalkohol und Chlorwasserstoffgas lassen sich die beiden erwähnten Säuren, die 4-Nitro-5-Methyläthergentisinsäure als auch die 6-Nitro-5-Methyläthergentisinsäure, verestern. In beiden Fällen ist die Veresterung sehr unvollständig. Dies ist aus dem Grunde auffallend, da in der einen Säure das Carboxyl diortho-substituiert sein muß, in dem anderen Falle daher leicht Veresterung eintreten sollte. Nach Feststellung dieser Tatsache ließe sich der Konstitutionsbeweis der beiden Säuren nur durch Messung der Veresterungsgeschwindigkeit erbringen. Nachdem für diese Versuche zu wenig Substanz vorhanden war, ist ein anderer Weg, der im Prinzip auf dasselbe hinauskommt, eingeschlagen worden. Es wurde von jeder Säure je 1 g in großem Überschuß von Methylalkohol (für beide Säuren aber je gleiche Menge) gelöst und die Lösung bei 0° mit wasserfreier Chlorwasserstoffsäure gesättigt. Diese Lösungen wurden nun bei 0° je 12 Stunden stehen gelassen und dann im Vakuum Methylalkohol und Salzsäure abdestilliert. Von dem nun im Vakuum

vollständig getrockneten Rückstand wurde die Methoxylbestimmung ausgeführt. Diejenige Säure, welche den höheren Methoxylgehalt aufweist, hat auch die größere Veresterungsgeschwindigkeit.

I. Veresterung der 6-Nitro-5-Methyläthergentisinsäure. Schmelzpunkt 221°.

Der Trockenrückstand gab folgenden Wert:

0·1530 g gaben bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel 0·1714 g AgJ, entsprechend 14·80% OCH<sub>3</sub>.

Wird dem Trockenrückstand mit verdünntem Ammoniak die unverändert gebliebene Säure entzogen, so bleibt der 6-Nitro-5-Methyläthergentisinsäuremethylester vom Schmelzpunkt 125 bis 126° ungelöst zurück. Er kann aus Benzol, in welchem er ziemlich leicht löslich ist, umkrystallisiert werden.

0·1192 g gaben bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel 0·2265 g AgJ.

Gef. OCH<sub>3</sub> 25·10%, ber. für C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>N = C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> OCH<sub>3</sub> 27·32%.

Die Ausbeute an Ester ist, wenn auch noch immer sehr klein, besser, wenn in der Siedehitze der Lösung mit Chlorwasserstoffgas verestert wird.

II. Veresterung der 4-Nitro-5-Methyläthergentisinsäure. Schmelzpunkt 191°.

Der Trockenrückstand gab folgenden Wert:

0·1641 g gaben bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel 0·2085 g AgJ, entsprechend 16·78% OCH<sub>3</sub>.

Nach dem Verreiben mit verdünntem Ammoniak gibt der Trockenrückstand den 4-Nitro-5-Methyläthergentisinsäuremethylester. Dieser ist in Benzol leicht löslich und wird daraus mit nicht zu viel Petroläther in gelben Blättchen vom Schmelzpunkt 103° gefällt.

0·0968 g gaben nach Zeisel 0·1967 g AgJ.

Gef. OCH<sub>3</sub> 26·84%, ber. für C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>N = C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> OCH<sub>3</sub> 27·32%.

Die Veresterung der 6-Nitro-5-Methyläthergentisinsäure gibt, wie aus I und der Methoxylbestimmung der freien Säure (p. 103) folgt, einen um 0·57% höheren Methoxylgehalt, während bei der 4-Nitro-5-methyläthergentisinsäure, wie aus II und der Methoxylbestimmung der Säure (p. 102) folgt, ein um 4·02% höherer Wert sich ergibt. Aus diesem Ergebnis folgt innerhalb der Gültigkeit der V. Meyer'schen Regel die Konstitution der genannten zwei Säuren.

### 6-Nitrodimethyläthergentisinsäuremethylester.

Wird die 6-Nitro-5-Methyläthergentisinsäure in ätherischer Lösung mit Diazomethan behandelt, so geht sie glatt in den 6-Nitrodimethyläthergentisinsäuremethylester über. Dieser ist in Benzol sehr leicht löslich, mit Petroläther kann er daraus gefällt werden. Gelbe mikrokristalline Substanz. Schmelzpunkt 117 bis 118°.

0·1178 g gaben nach Zeisel 0·3414 g AgJ.

Gef.  $\text{OCH}_3$  38·28%, ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N} = \text{C}_7\text{H}_2\text{O}_3\text{N}(\text{OCH}_3)_3$ :  
 $\text{OCH}_3$  38·59.

Die Verseifung mit Kalilauge lieferte unreine 6-Nitrodimethyläthergentisinsäure, es tritt, wie aus den Verbrennungswerten folgte, dabei auch teilweise eine Verseifung in den Methoxygruppen ein.

## II. Teil.

Martinsen<sup>1</sup> hat als erster überhaupt Messungen von Nitrierungsgeschwindigkeiten einwandfrei ausgeführt. So wurde auch der Verlauf der Einwirkung von Salpetersäure auf zwei noch unsubstituierte Phenole, und zwar beim Phenol und *p*-Kresol in Wasser als Lösungsmittel messend verfolgt. Es zeigte sich jedoch, daß der Verlauf der Nitrierung in diesem Lösungsmittel kein einfacher ist, wie es auch aus der graphischen Darstellung desselben unzweifelhaft folgt.

<sup>1</sup> Zeitschr. für physik. Chemie, 50, 385 (1905), und 59, 605 (1907).

Es war nun zu überlegen, ob die Messung der Nitrierungsgeschwindigkeit von noch unsubstituierten Phenolen nicht in einem anderen Lösungsmittel ein einfacheres Resultat liefern könnte, wenn die Dissoziation der reagierenden Bestandteile zum großen Teil aufgehoben ist. Konzentrierte Schwefelsäure, deren sich Martinsen fast ausschließlich als Lösungsmittel bediente, ist bei Phenolen und deren Acetaten als Lösungsmittel ausgeschlossen, da diese zu leicht sulfuriert, beziehungsweise verseift werden. Die Wahl fiel auf Äther, in welchem sowohl das Phenol als auch die Salpetersäure in großen Mengen löslich ist. In Äther nitrierten sich jedoch nur die noch unsubstituierten Phenole und Phenolcarbonsäuren, schon die Phenoläther reagieren kaum, gar nicht die Phenolacetate. Obwohl bei der Messung der Nitrierungsgeschwindigkeit der Phenole in Äther infolge des ungemein raschen Verlaufes keine scharfen Konstanten erhalten werden konnten, so gibt wenigstens die Größenordnung einigen Aufschluß.<sup>1</sup>

Die Lösung der Salpetersäure in Äther. Es war wichtig, die Messungen bei vollständiger Abwesenheit von Wasser auszuführen, auch mußte der Äther vollkommen rein sein. Dieser wurde mehreremal mit Wasser, dann mit schwefeliger Säure und Kaliumpermanganatlösung geschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet und schließlich über Natrium destilliert. Wasserfreie Salpetersäure, die auch möglichst wenig salpetrige Säure enthalten sollte, wurde im Prinzip nach dem Vorgang von Lunge und Ray<sup>2</sup> dargestellt. Es wurde von gewöhnlicher Salpetersäure  $d$  1.4 ausgegangen. Diese wurde mit dem doppelten Volumen konzentrierter Schwefelsäure versetzt und bei 13 mm Druck in einem ganz aus Glas bestehenden Apparat destilliert. Das erhaltene Destillat wurde nun mit dem gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure unter guter Kühlung versetzt und in demselben Apparat nochmals destilliert. Die Salpetersäure ging bei 13 mm Druck und 35° als eine wasserklare, leicht bewegliche Flüssigkeit über. Diese wurde nun aus der Eis-Kochsalzmischung zu dem reinen, in gleicher Kältemischung abgekühlten Äther tropfenweise zufließen gelassen bis die Normalität der erhaltenen Salpetersäurelösung 0.5 bis 1 betrug. Diese Lösung gelingt es manchmal vollständig wasserklar zu erhalten, öfter aber tritt an der Eintropfstelle eine sehr starke Erwärmung ein, welche eine Zersetzung der Salpetersäure zur Folge haben kann, die Lösung ist dann schwach gelb und zeigt die Reaktion der salpetrigen Säure nach Gries. Auch die vollständig farblose Lösung wird nach einiger Zeit gelb.

<sup>1</sup> Die Phenolcarbonsäureester lieferten gute Konstanten.

<sup>2</sup> Zeitschr. für angew. Chemie, 165 (1891).

Eine gegenseitige Einwirkung von Salpetersäure und Äther tritt bekanntlich ein, was natürlich einen Rückgang des Salpetersäuretiters zur Folge hat. Die Messung des Gehaltes an Salpetersäure im Äther durch eine Titration gibt dann keine richtigen Resultate. Die hier vorliegenden Erscheinungen werden noch einer gründlichen Untersuchung bedürfen.

Die Menge der unbedingt noch vorhandenen wirksamen Salpetersäure in der Ätherlösung ließ sich folgendermaßen bestimmen.

Es wird zur Lösung im Überschuß (2 bis 3 Mole) Phenol gefügt, dieses nitriert sich und verbraucht die ganze wirksame Salpetersäure. Denn wird nach 1 bis 2 Stunden so eine Lösung nach dem Eintragen in Wasser mit Nitronacetat auf Salpetersäure geprüft, so erhält man keine Spur des charakteristischen Niederschlages. Wird nun in einem Fall z. B. gefunden, daß  $10\text{ cm}^3$  der Äther-Salpetersäurelösung  $11.65\text{ cm}^3$  Thiosulfatlösung zur Rücktitration des aus der  $\text{KJ} + \text{KJO}_3$ -Lösung frei gemachten Jods bedürfen und nach Zusatz von Phenol nach 2 Stunden in  $10\text{ cm}^3$  ständig  $2.5\text{ cm}^3$  Thiosulfatlösung noch verbraucht werden, so folgt, daß  $11.65 - 2.5 = 9.15\text{ cm}^3$  Thiosulfatlösung der tatsächlichen Menge Salpetersäure entsprechen.

Der Ablauf der Nitrierung wurde an der Abnahme des Salpetersäuretiters gemessen. Da eine direkte Titration der Säure neben den stark gefärbten Nitrophenolen mit Alkali und Lackmus als Indikator kaum genau ausführbar ist, wurde die Salpetersäure nach zwei anderen Methoden bestimmt.

Im ersteren Fall wurde die Säure jodometrisch gemessen. Die vorhandene verdünnte Salpetersäure macht aus der  $\text{KJ} + \text{KJO}_3$ -Lösung eine äquivalente Menge Jod frei, welches dann mit Thiosulfatlösung titriert wird. Damit aber das ausgeschiedene Jod nicht auf die vorhandenen Phenole einwirkt, wurde im vorhinein zur  $\text{KJ} + \text{KJO}_3$ -Lösung im Überschuß Thiosulfatlösung gegeben und dann der unverbrauchte Teil mit einer gleichnormalen Jodlösung zurücktitriert.

Es ist dabei die Stärke ein viel kräftigerer Indikator, als es Lackmus etc. bei der Alkalimetrie ist, der Umschlag ist bei sehr stark gefärbten Lösungen noch sehr deutlich. Diese Methode besitzt jedoch im vorliegenden Falle einige Fehlerquellen. Da die Titration immer bei Anwesenheit von Phenolen ausgeführt wird, so resultiert, da diese auch jodabscheidend wirken, ein zu hohes

Resultat. In gleicher Weise wirkt der Umstand ein, daß Äther in Gegenwart des Luftsauerstoffes aus einer KJ-Lösung Jod frei macht. Diese zwei Reaktionen gehen jedoch im Vergleich zur Reaktion der Wasserstoffionen, welche aus der Lösung von  $KJ + KJO_3$  im großen Überschuß angewendet, fast momentan die äquivalente Menge Jod frei machen, langsam vor sich. Bei hinreichend raschem Arbeiten ist es möglich, die Salpetersäure im Äther auf jodometrischem Wege zu titrieren, wie auch vergleichende Messungen dargelegt haben.

Im zweiten Fall wurde die Messung der jeweilig vorhandenen Salpetersäure nach Devarda ausgeführt. Diese Methode schien diejenige zu sein, welche die genauesten Resultate zwar nicht auf bequemstem Weg zu liefern imstande wäre, da hier eine Einwirkung der Phenole ausgeschlossen war. Es hat sich aber die überraschende Tatsache herausgestellt, daß bei der alkalischen Reduktion mit der Devarda-Legierung nicht nur die Salpetersäure, sondern auch das gebildete Nitroprodukt zum Teil Ammoniak abzuspalten imstande ist.

Ich habe mit Herrn stud. phil. Gerstendörfer daraufhin das Verhalten einiger gerade vorhandener reiner Nitrophenole und Nitrophenolcarbonsäuren in Gegenwart von  $KNO_3$  bei der alkalischen Reduktion nach Devarda untersucht. Die Gewichtsmenge der angewendeten Nitrokörper betrug zirka 0.3 bis 0.5 g. Es hat sich gezeigt, daß Nitrophenol nur höchstens minimale Mengen Ammoniak mehr abspaltet, als der Menge des anwesenden  $KNO_3$  entspricht. Bei den Mononitroguajacolen erhält man schon bei zweistündiger Dauer der Reduktion zirka 0.5% zu hohe Ammoniakwerte. Nach 12 Stunden gibt das Reduktionsgemisch wieder sehr starke Ammoniakreaktion. Ganz besonders viel spalten bei der Reduktion die Nitrophenolcarbonsäuren Ammoniak ab. Es muß mithin die Bestimmung der Salpetersäure nach Devarda neben Nitrokörpern mit Vorsicht ausgeführt werden.

Der Vorgang bei den Messungen der Nitrierungsgeschwindigkeit war folgender. In einen dünnwandigen Meßkolben von  $100\text{ cm}^3$  wurden die Phenole direkt hineindestilliert und abgewogen. Hierauf wurde in etwas weniger als  $90\text{ cm}^3$  reinstem Äther gelöst und im Thermostaten von  $25^\circ$ , bei welcher Temperatur alle Messungen ausgeführt worden sind, einige Zeit zur Temperatúrausgleichung hineingestellt. Nun wurden  $10\text{ cm}^3$  (oder ein Vielfaches davon) von der Salpetersäurelösung in Äther von bekanntem Titer, der nach derselben Methode bestimmt worden ist, welche dann bei der Messung des Nitrierungsverlaufes in Anwendung kam, aus dem Vorratsgefäß, das sich im gleichen Thermostaten befand, mit Hilfe einer genau kalibrierten Pipette entnommen und zur Lösung des Phenols fließen gelassen. Vom Zeitpunkt an, da der halbe Pipetten-



inhalt eingeflossen war, wurde die Reaktionszeit zu zählen angefangen. Schließlich mußte noch mit einigen Tropfen bis zur Marke aufgefüllt, der Kolben mit einem gut schließenden Stopfen verschlossen und durchgeschüttelt werden. Nach 2 bis 3 Minuten wurde mit den Messungen begonnen.

Es wurden von Zeit zu Zeit aus der Nitrierlösung  $10\text{ cm}^3$  entnommen und in  $50\text{ cm}^3$  Kalilauge ( $d = 1.3$ ) einfließen gelassen, wenn die Bestimmung nach Devarda ausgeführt worden ist, oder in eine Lösung von KJ und  $\text{KJO}_3$ . Der Zeitpunkt, wo die Hälfte des Pipetteninhaltes ausgeflossen war, wurde als Endpunkt der Reaktion notiert. Im letzteren Falle war die Lösung folgendermaßen zusammengestellt.  $20\text{ cm}^3$  10prozentiger KJ- und  $10\text{ cm}^3$  4prozentiger  $\text{KJO}_3$ -Lösung wurden vermischt und dazu ein bekannter Überschuß an zirka  $\frac{1}{10}$  n. Thiosulfatlösung hinzugegeben. Die Lösung ist immer knapp vor der Bestimmung hergestellt worden. Die unverbraucht gebliebene Thiosulfatmenge wurde dann mit zirka  $\frac{1}{10}$  n. Jodlösung zurücktitriert. Die Dauer einer solchen Titration betrug mit der des Einfließenlassens zusammen etwa 3 Minuten. Ein rascheres Arbeiten war in den hier beschriebenen Beispielen nicht nötig.

Im folgenden bedeutet:

*a* die Menge des abgewogenen Phenols in Gramm;

*b* die für  $10\text{ cm}^3$  der Nitrierlösung verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter Thiosulfat oder Schwefelsäurelösung;

*e* ist die Anzahl Kubikzentimeter Thiosulfatlösung, welche noch nach Verbrauch der ganzen Salpetersäure titriert werden;

*N* ist die Normalität der Thiosulfat- oder Schwefelsäurelösung;

*t* Zeit in Sekunden, wenn nichts anderes angegeben.

Die Konstanten wurden nach der Gleichung für eine bimolekulare Reaktion gerechnet:

$$K_2 = \frac{1}{0.4343 (A-B) \cdot t} \log \frac{B(A-x)}{A(B-x)}$$

## 1. Phenol + Salpetersäure.

$a = 3.7259 \text{ g}$

$b = 19.22 \text{ cm}^3 \text{ Schwefelsäure,}$

$N = 0.4588.$

$0.03963 \text{ Mole Phenol,}$

$0.8809 \text{ Mole Salpetersäure.}$

## 2. Guajacol + Salpetersäure.

$a = 1.4819 \text{ g,}$

$b = 7.94 \text{ cm}^3 \text{ Thioisulfat,}$

$N = 0.16445.$

$0.01195 \text{ Mole Guajacol,}$

$0.01305 \text{ Mole Salpetersäure.}$

$t^1$	$\text{cm}^3$
0	19.22
1	19.42
14	19.22
17	19.03
42	19.17
65	19.58
71	19.77
141	20.00

<sup>1</sup> Stunden.

$t$	$\text{cm}^3^1$
0	7.94
5	7.72
20	7.17
35	7.05
58	6.76
142	6.82
994	6.80
1792	6.90

<sup>1</sup> Korrigierte Werte.

Bemerkung zu Tab. 1 und 2. Sowohl bei Phenol als auch beim Guajacol tritt sofort nach Zugabe der Salpetersäure starke Gelbfärbung ein. Die kleine Zunahme des Titers in Tab. 1 und die Abnahme in Tab. 2 sind nur sekundärer Natur. Wird zur Lösung der Phenole ein sehr großer Überschuß Salpetersäure hinzugefügt, so tritt unter starker Erwärmung nach kurzer Zeit sofort Nitrierung ein. Es folgt mithin, daß bei kleinem Überschuß an Salpetersäure Phenol und Guajacol in Äther nicht oder nur äußerst langsam nitriert werden.<sup>1</sup> In Wasser als Lösungsmittel verhält sich Phenol und *p*-Kresol in diesem Fall anders.<sup>2</sup>

Wesentlich verschieden liegt die Sache, wenn Phenol im Überschuß vorhanden ist. In diesem Fall tritt Nitrierung ein und verläuft so ziemlich nach dem Gesetz für eine bimolekulare Reaktion. Eine Abnahme des konstanten Wertes

<sup>1</sup> Das Verhalten anderer Phenole muß noch untersucht werden.

<sup>2</sup> Martinsen, Zeitschr. für physik. Chemie, 50, 426 (1905).

macht sich auch hier bemerkbar. Daß in diesem Falle der Prozeß nicht autokatalytisch verläuft, zeigen auch die für Phenol und Guajacol gezeichneten Kurven, welche im Gegensatz zu den Kurven, die Martinsen<sup>1</sup> gefunden hat, einen regelmäßigen Gang zeigen.

## 3. Phenol.

$$a = 3.3232 \text{ g} \quad N = 0.09172,$$

$$b = 11.65 \text{ cm}^3 \text{ Thiosulfat}, \quad e = 2.5.$$

$t$	$\text{cm}^3$	korr.	$K_2$
0	11.65	9.15	—
3.3	10.58	8.08	0.098
5.4	8.90	6.4	(0.177)
11.8	7.60	5.10	0.135
22.6	6.24	3.74	0.110
31.1	5.06	2.56	0.117
40.5	4.68	2.18	0.102
77.6	3.50	1.0	} stark abnehmend
132.8	3.05	0.55	
370.8	2.48	0	—

## 4. Phenol.

$$a = 4.9579 \text{ g}, \quad N = 0.09172,$$

$$b = 11.65 \text{ cm}^3 \text{ Thiosulfat}, \quad e = 3.0.$$

$t$	$\text{cm}^3$	korr.	$K_2$
0	11.65	8.65	—
3.3	9.70	6.70	0.146
7.6	7.82	4.82	0.140
14.2	5.96	2.96	0.151
22.0	4.84	1.84	0.143
31.5	4.14	1.14	0.133
52.7	3.72	0.72	} stark abnehmend
85.6	3.62	0.62	
242.5	3.21	0.21	
355.0	2.9	0	

1 loc. cit.

In Fig. 1 und Fig. 2 sind die zu Tab. 3 und 4 gehörigen Kurven gezeichnet.

I.

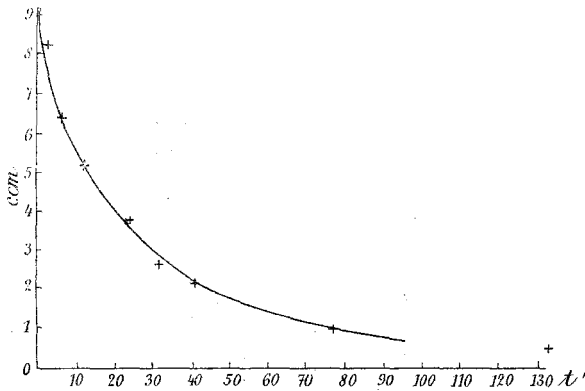


Fig. 1.

II.

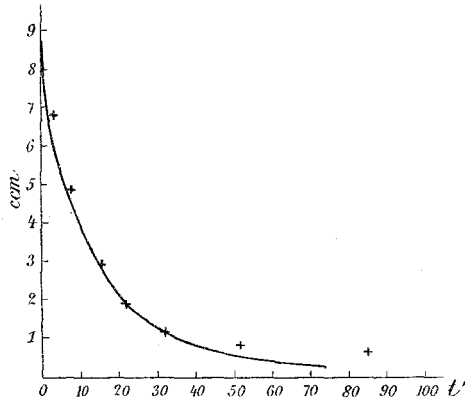


Fig. 2.

Ganz ähnliche Kurven zeigt das Guajacol und die anderen Phenole.

## 5. Guajacol.

$$a = 2.5167 \text{ g}, \quad N = 0.09172,$$

$$b = 11.65 \text{ cm}^3 \text{ Thiosulfat}, \quad e = 2.5.$$

$t$	$\text{cm}^3$	korr.	$K_2$
0	11.65	9.15	—
3.45	9.14	6.7	0.472
11.75	5.61	3.1	0.545
15.6	4.42	1.9	0.632
22.9	3.64	1.2	0.581
35.3	3.25	0.7	0.496
70.0	3.04	0.5	} stark abnehmend
110.2	2.62	0.1	

## 6. Guajacol.

$$a = 2.37807 \text{ g}, \quad N = 0.09172,$$

$$b = 11.65 \text{ cm}^3 \text{ Thiosulfat}, \quad e = 3.0.$$

$t$	$\text{cm}^3$	korr.	$K_2$
0	11.65	8.65	—
2.2	9.5	6.5	0.716
7.0	6.95	3.9	0.672
10.0	5.4	2.4	0.824
19.7	4.9	1.9	0.561
25.8	4.7	1.7	0.427
32.3	4.29	1.29	0.445

Da Anisol und Acetylphenol, in Äther gelöst, mit Salpetersäure nicht genügend rasch reagieren, auch nicht, wenn zu sehr großen Konzentrationen übergegangen wurde, glaubte ich in Eisessig ein Lösungsmittel zu haben, in welchem die Nitrierung rascher verlaufen werde als in Äther. Tatsächlich nitrierte sich in Eisessig das Anisol, während Acetylphenol nur sehr wenig in Reaktion tritt. Der Nitrierungsverlauf war aber in diesem Lösungsmittel bei weitem nicht so einfach wie in Äther. Das Resultat stellt höchstens einen Vergleich dar, um wie viel

rascher Anisol von Salpetersäure angegriffen wird als Acetylphenol. Durch die graphische Darstellung der Abnahme des Salpetersäuretitors wird dieses besonders anschaulich gemacht.

In reinstem Eisessig<sup>1</sup> wurde vollkommen reine, im Vakuum über Schwefelsäure destillierte Salpetersäure gelöst. Die erhaltene Lösung war wasserklar und blieb so mehrere Wochen hindurch; 1  $cm^3$  enthielt 0·2227 g  $HNO_3$ . Der Titer wurde gefunden, indem 5  $cm^3$  der bereiteten Eisessig-Salpetersäurelösung mit 100  $cm^3$  Wasser verdünnt worden sind und darauf in 5  $cm^3$  dieser Lösung die Salpetersäuremenge mit Nitron nach Busch bestimmt wurde.

5  $cm^3$  der Eisessig-Salpetersäurelösung verdünnte ich weiters mit 200  $cm^3$  Wasser, 5  $cm^3$  dieser verdünnten Lösung verbrauchten im Mittel 35·4  $cm^3$  Barytlauge [1  $cm^3$  enthält 0·01051 g  $Ba(OH)_2 \cdot 8 H_2O$ ], davon entfallen also 6·63  $cm^3$  auf die Salpetersäure.

Der Fortgang der Nitrierung wurde nun folgendermaßen gemessen. In einem 50  $cm^3$ -Meßkolben wurde Acetylphenol, beziehungsweise Anisol abgewogen, dann aus einer genauen Bürette rasch die Eisessig-Salpetersäurelösung (von etwa 25° C.) nicht ganz bis zur Marke einfließen gelassen,<sup>2</sup> durchgeschüttelt und für einige Minuten in den Thermostaten (25° C.) gestellt. Nachdem bis zur Marke aufgefüllt worden ist, wurde die Reaktionsdauer zu zählen begonnen. Um die Abnahme der Salpetersäure zu bestimmen, wurden von Zeit zu Zeit 5  $cm^3$  aus der Nitrierlösung entnommen und in einen 200  $cm^3$  fassenden, bis etwa zu zwei Drittel schon mit Wasser gefüllten Meßkolben einfließen gelassen, durchgeschüttelt und bis zur Marke aufgefüllt. Die Reaktion wird dadurch gehemmt, der Zeitpunkt, wo die 5  $cm^3$  eingeflossen waren, wurde als Endpunkt notiert. 5  $cm^3$  der erhaltenen verdünnten Lösung wurden nun mit der Barytlauge und Phenolphthalein als Indikator titriert. Es wurden von derselben Lösung mehrere Titrationen ausgeführt, so daß die angegebenen Werte Mittelwerte von mindestens zwei Bestimmungen sind.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Eisessig frei von höheren Homologen »Kahlbaum«.

<sup>2</sup> Hat sich als notwendig erwiesen, da Volumänderungen beim Vermischen eintreten.

<sup>3</sup> Als eine sehr lästige Fehlerquelle erwies sich dabei der Umstand, daß Anisol, beziehungsweise Acetylphenol nicht gelöst, beim Aufsaugen in die Pipette mitgerissen werden, die dadurch zum Fettigwerden Veranlassung geben. Nicht berücksichtigt wurde die Volumeinnahme der beim Ausgießen in Wasser sich abscheidenden Produkte; sie ist jedenfalls gegenüber 200  $cm^3$  klein.

Die zur Zeit  $t_0$  verbrauchten Kubikzentimeter lassen sich aus dem bekannten Titer der Barytlösung und der Kubikzentimeteranzahl der einfließen gelassenen Eisessig-Salpetersäurelösung berechnen. Mit Rücksicht, daß für  $5 \text{ cm}^3$  der Eisessig-Salpetersäurelösung bei gleichem Verdünnungsvorgang  $6.63 \text{ cm}^3$  der Barytlösung auf die Salpetersäure kommen, läßt sich der Verbrauch zur Zeit  $t_\infty$  berechnen, bei der die ganze Salpetersäure verbraucht sein müßte. Die in den folgenden Tabellen angegebenen Zahlen stellen also die Salpetersäureabnahmen in  $\frac{1}{8} \text{ cm}^3$  der zu untersuchenden Nitrierlösung dar.

Es bedeutet:

$a$  die abgewogene Menge Substanz,

$b$  die in der Eisessig-Salpetersäurelösung vorhandene Gewichtsmenge Salpetersäure.

### I. Acetylphenol.

$$a = 11.5682 \text{ g,}$$

$$b = 8.618 \text{ g,}$$

Verbrauch an Barytlösung

$$\text{zur Zeit } \begin{cases} t_0 = 27.47 \\ t_\infty = 22.30 \end{cases}$$

$t$	$\text{cm}^3$
0	27.47
2 Min.	27.4
36 >	27.3
17.6 St.	27.15
43.2 >	26.95
66.2 >	26.9
115.7 >	26.9
192.7 >	26.4

### II. Acetylphenol.

$$a = 15.0671 \text{ g,}$$

$$b = 8.173 \text{ g,}$$

Verbrauch an Barytlösung

$$\text{zur Zeit } \begin{cases} t_0 = 26.05 \\ t_\infty = 21.13 \end{cases}$$

$t$	$\text{cm}^3$
0	26.05
5.5 Min.	25.95
12.5 >	26.0
2.3 St.	25.65
17.8 >	25.32
50.0 >	25.32
91.1 >	25.1
212.9 >	24.8
308.9 >	24.8

## III. Acetylphenol.

$$a = 20.4461 \text{ g,}$$

$$b = 6.926 \text{ g,}$$

Verbrauch an Barytlösung

$$\text{zur Zeit } \begin{cases} t_0 = 22.00 \\ t_\infty = 17.88 \end{cases}$$

$t$	$\text{cm}^3$
0	22.00
0.2 St.	21.7
25.5 >	21.1
52.7 >	21.1
97.3 >	20.65
148.3 >	20.6
197.8 >	20.6

## IV. Anisol.

$$a = 17.3431 \text{ g,}$$

$$b = 8.039 \text{ g,}$$

Verbrauch an Barytlösung

$$\text{zur Zeit } \begin{cases} t_0 = 25.63 \\ t_\infty = 20.62 \end{cases}$$

$t$	$\text{cm}^3$	Anmerkungen
0	25.63	} Lösung ist violett gefärbt; Gasentwicklung unter Schäumen
5 Min.	25.5	
9 >	25.1	
1 St.	23.9	
4.0 >	23.55	
7.6 >	23.3	
21.9 >	22.85	} Lösung ist grün gefärbt
37.1 >	22.5	
67.1 >	22.4	

## V. Anisol.

$$a = 20.3644 \text{ g,}$$

$$b = 6.469 \text{ g,}$$

 Verbrauch an Barytlösung zur Zeit  $\begin{cases} t_0 = 20.56 \\ t_\infty = 16.71 \end{cases}$ 

$t$	$\text{cm}^3$	Anmerkungen
0	20.56	} Schäumen; dunkelgrüne Lösung
17 Min.	20.40	
1.2 St.	19.99	
19.2 >	18.54	
67.7 >	18.4	
139.7 >	18.1	Klare braune Lösung
187.7 >	18.1	



Die Nitrierung des Acetylphenols verläuft ohne besondere Nebenerscheinungen. Die Nitrierlösung erscheint nach einigen Stunden deutlich grün gefärbt, was auf eine Reduktion der Salpetersäure durch die organische Substanz schließen läßt. Man erhält sehr deutlich die Reaktion der salpetrigen Säure nach Gries.

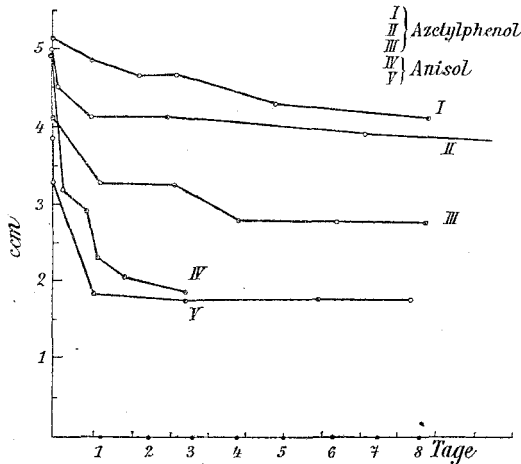


Fig. 3.

Die Nitrierung des Anisols ist noch nicht untersucht worden. Die Lösung des Anisols in der Eisessig-Salpetersäurelösung färbt sich nach einiger Zeit tiefviolett, auch tritt Schäumen ein (Entwicklung von Stickoxyden?). Diese Färbungen sind gegen Wasser nicht beständig. Ich vermute in dem stark gefärbten Stoff ein Anlagerungsprodukt der Salpeter- oder salpetrigen Säure an Anisol. Nur solange diese starke Färbung besteht, tritt Nitrierung ein, später verschwindet die lebhaftige Färbung und damit hört die Nitrierung auf.

Die übrigen Besonderheiten lassen sich leicht an der Fig. 3 ablesen.

### Ergebnisse.

1. Es wird an mehreren Beispielen gezeigt, daß die Acetylierung der Phenolgruppe, den vorherrschenden Einfluß derselben, den Ort des neueintretenden Substituenten zu beeinflussen, sehr stark zurückdrängt.

2. Diese Tatsache gibt einen Weg an, um leicht isomere Substitutionsprodukte von Phenolen und Phenolcarbonsäure herzustellen.

3. Es wird ein Weg zur Messung der Nitrierungsgeschwindigkeit von Phenolen in Äther angegeben.

4. Phenol und Guajacol werden, wenn Salpetersäure in nicht zu großem Überschuß vorhanden ist, in Äther nicht nitriert. Sind hingegen erstere im Überschuß, so verläuft die Nitrierung nach dem Gesetz für bimolekulare Reaktion.

5. In Eisessig als Lösungsmittel verläuft auch bei sehr großen Konzentrationen die Nitrierung sehr unvollständig ( $t = 25^\circ$ ). Anisol gibt stark gefärbte Produkte, welche auf eine Addition zwischen Salpetersäure und Anisol schließen lassen.

6. Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, anzunehmen, daß der Nitrierung immer zuerst eine Reduktion der Salpetersäure zur salpetrigen Säure vorausgeht.

---