

241. A. Martini und A. Weber: Ueber Kieselsäureester der Phenole.

(Eingegangen am 13. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Derartige Ester scheinen noch nicht bekannt zu sein. Ihre Darstellung gelingt indessen leicht.

Siliciumtetrachlorid reagirt beim Erhitzen mit überschüssigen Phenolen, wenigstens so weit bisherige Erfahrung lehrt, in durchgreifender Weise unter Bildung von Estern der vierbasischen Kieselsäure.

Dargestellt worden sind das Tetraphenylsilicat, $\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4$, und Tetra-*p*-kresylsilicat, $\text{Si}(\text{OC}_7\text{H}_7)_4$. Beide Körper destilliren bei hoher Temperatur unzersetzt über. Die Phenylverbindung bildet ein farbloses, nach dem Erkalten syrupöses Liquidum, welches nur ganz langsam krystallinisch erstarrt, der Parakresyläther dagegen ist von vornherein fest und kann sehr schön krystallisirt erhalten werden.

Wir beabsichtigen die Silicate der wichtigsten Phenole zu untersuchen und machen diese Mittheilung, um ungestört weiter arbeiten zu können.

Zürich, Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

242. Paul Spindler: Der Nitrirungsprocess der Benzolderivate.¹⁾

(Eingegangen am 13. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Waren bislang nur umkehrbare Prozesse auf ihre Abhängigkeit von dem Guldberg-Waage'schen Gesetze der Massenwirkung²⁾ untersucht worden, und hatten dieselben ziemlich allgemein sich als beherrscht von diesem Gesetze erwiesen, so war es interessant, den Verlauf eines Processes zu verfolgen, welcher als nicht umkehrbar mit Recht angesehen wird. Ich wählte dazu, auf Veranlassung von Prof. Lothar Meyer, den »Nitrirungsprocess der Benzolderivate«, dessen Untersuchung auch insofern wichtig erschien, als man damit der Beantwortung der für die Praxis bedeutungsvollen Fragen näher

¹⁾ Inaugural-Dissertation, Tübingen 1883; s. a. diese Berichte XV, 1978.

²⁾ »Études sur les affinités chimiques.« Universitätsprogramm, Christiania, 1. Semester 1867.

treten musste: 1) Erreicht man beim Nitriren mit verdünnterer Salpetersäure nach genügend langer Zeit denselben Erfolg wie mit stärkerer binnen einer kurzen Frist? 2) Wie lässt es sich erklären, dass nur innerhalb gewisser Grenzen in der Concentration der Säure das Resultat ein gleiches ist, natürlich nach verschiedenen langen Zeiträumen? 3) Welche Concentration der anzuwendenden Säure ist die zweckmässigste?

Die folgenden Untersuchungen wurden von vier Gesichtspunkten aus angestellt: Feststellung

1. des Verhältnisses der in gleichen Zeiten durch verschieden concentrirte Säuren (wechselnde aktive Massen) gebildeten Mengen Nitroproductes,
2. des Grades der Verdünnung von Salpetersäure, bis zu welchem man herabsteigen darf, um nach gewisser Zeit noch nachweisbare Mengen Nitroproductes zu erhalten,
3. des Einflusses der Zeit,
4. der Temperatur auf den Process.

Zum Studium des Processes wurden nitriert: Benzol, Methylbenzol, Chlorbenzol, Brombenzol, *o*-, *m*-, *p*-Benzonitrilid. Es sollen hier nur die wichtigsten mit Benzol angestellten Versuche Berücksichtigung finden; das Nitriren der übrigen Körper ergab analoge Resultate.

Was das beim Nitriren und Analysiren angewandte Verfahren betrifft, so wurde Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.527 (entsprechend 98.98 pCt. HNO_3 + 1.02 pCt. H_2O) und solche vom specifischen Gewicht 1.500 (entsprechend 91.25 pCt. HNO_3 + 8.75 pCt. H_2O), sowie Verdünnungen der letzteren mit gemessenen Wassermengen angewandt. In allen Versuchen geschah das Eintragen des Benzols in die Säure stets unter starker Abkühlung mittelst Eis. Bei sämtlichen Nitrirungen wurde ein Ueberschuss von Salpetersäure, etwa das 4- bis 6-fache der zur Ueberführung in Mononitrobenzol nöthigen Menge angewandt, damit nicht durch das entstehende Wasser ein zu grosser Unterschied in der Concentration eintrete.

Die Zeit der Einwirkung von Salpetersäure auf Benzol bei Zimmertemperatur betrug 1, 10 oder 150 Tage; ausserdem wurden noch Versuche angestellt bei erhöhter Temperatur, indem Benzol mit Salpetersäure 10, beziehentlich 30 oder 120 Stunden im Wasserbade erhitzt wurde. Sämtliche Einwirkungen erfolgten im geschlossenen Rohre. Nach Ablauf der betreffenden Fristen wurden die verschiedenen Rohre geöffnet (beim Aufblasen der Capillare zeigte sich in allen ein mässiger Druck), deren Inhalt zu viel Wasser gefügt, das Volum des abgeschiedenen Oels so genau als möglich bestimmt, letzteres sodann mit Chlorcalcium getrocknet, und ein aliquoter Theil analysirt zur Ermittlung des

Gehaltes an NO_2 und damit der Grad der stattgehabten Nitrirung. Die Analysen wurden nach einer von Limpricht angegebenen Methode¹⁾ ausgeführt, wonach zu der abgewogenen Menge eines Nitro-körpers ein bestimmtes Volum einer salzsauren Lösung von Zinnchlorür deren reducirender Werth ermittelt ist, gefügt wird. Nachdem der betreffende Nitrokörper in den entsprechenden Amidokörper übergeführt ist, wird die unverbrauchte Menge Zinnchlorür durch Titration mittelst $\frac{1}{10}$ Normal-Jodlösung oder Chamäleonlösung bestimmt, aus derselben die verbrauchte und die dieser entsprechende Menge des reducirten Nitrokörpers berechnet.

Die erhaltenen Zahlen sind aus folgenden Tabellen ersichtlich, deren Angaben aus den Ueberschriften leicht verständlich sein werden. Spalte IX giebt an, wieviel Nitrogruppen NO_2 von 100 Mol. Gew. Benzol aufgenommen wurden.

A. Nitrirungen in der Kälte.

1. 1tägige Einwirkung der Säure auf Benzol.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Säure	spec. Gewicht	Wasser	Benzol	Nitrobenzol, beziehentlich Gemisch aus Benzol und Nitrobenzol nach der Nitrirung	ange-wandte Menge Substanz	gefundene Menge NO_2	gefundene Menge NO_2 in Procenten	von 100 Molekular-Gewichten C_6H_6 sind aufgenommen an NO_2
ccm		ccm	ccm	ccm	g	g	pCt.	
10	1.527	0	5	—	0.2649	0.1035	39.07	107.13
10	1.500	0	5	5.28	0.3372	0.1207	35.79	93.29
10	»	1	5	5.45	0.3156	0.1124	35.61	92.57
10	»	2	5	5.53	0.3712	0.1306	35.17	90.83
10	»	3	5	5.31	0.2531	0.0825	32.59	81.41
10	»	4	5	5.06	0.2010	0.0580	28.99	68.41
10	»	5	5	4.89	0.3169	0.0659	20.78	44.18
10	»	6	5	4.47	0.2017	0.0166	8.25	15.22
10	»	7	5	4.47	0.2412	0.0070	2.89	5.04
10	»	8	5	4.49	0.2272	0.0019	0.84	1.43
10	»	9	5	4.57	0.2752	0.0000	0.00	0.00
10	»	10	5	4.73	0.1958	0.0010	0.51	0.87
10	»	20	5	4.58	0.1936	0.0008	0.39	0.66

¹⁾ Diese Berichte XI, 35.

2. 10tägige Einwirkung der Säure auf Benzol.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Säure	spec. Gewicht	Wasser	Benzol	Nitrobenzol, beziehentlich Gemisch aus Benzol und Nitrobenzol nach der Nitrirung	angewandte Menge Substanz	gefundene Menge NO ₂	gefundene Menge NO ₂ in Procenten	von 100 Molekulargewichten C ₆ H ₆ sind aufgenommen an NO ₂
ccm		ccm	ccm	ccm	g	g	pCt.	
10	1.527	0	5	—	0.2219	0.0872	39.31	108.03
10	1.500	0	5	5.45	0.3521	0.1250	35.49	93.37
					0.3403	0.1230	36.13	
10	»	1	5	5.51	0.2323	0.0851	36.66	96.01
10	»	2	5	5.45	0.3565	0.1260	35.61	92.57
10	»	3	5	5.51	0.2850	0.1003	35.21	90.99
10	»	4	5	5.43	0.2196	0.0727	33.09	82.89
10	»	5	5	5.22	0.3056	0.0886	28.99	68.41
10	»	6	5	4.93	0.2520	0.0474	18.81	39.05
10	»	7	5	4.67	0.2359	0.0320	13.58	33.40
10	»	8	5	4.80	0.2960	0.0130	4.40	7.79
10	»	9	5	4.70	0.3372	0.0057	1.68	2.89
10	»	10	5	—	0.2838	0.0019	0.67	
					0.2523	0.0011	0.45	0.77

3. 150tägige Einwirkung der Säure auf Benzol.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Säure	spec. Gewicht	Wasser	Benzol	Nitrobenzol, beziehentlich Gemisch aus Benzol und Nitrobenzol nach der Nitrirung	angewandte Menge Substanz	gefundene Menge NO ₂	gefundene Menge NO ₂ in Procenten	von 100 Molekulargewichten C ₆ H ₆ sind aufgenommen an NO ₂
ccm		ccm	ccm	ccm	g	g	pCt.	
10	1.522	0	5	—	—	—	—	—
10	1.500	0	5	5.51	0.2856	0.1025	35.88	93.37
10	»	1	5	5.62	0.2048	0.0757	36.94	97.99
10	»	2	5	5.51	0.2573	0.0937	36.41	95.80
10	»	3	5	5.56	0.2768	0.0997	36.03	94.26
10	»	4	5	5.56	0.2475	0.0901	36.39	94.87
10	»	5	5	5.51	0.2523	0.0908	35.97	91.62
10	»	6	5	5.37	0.2406	0.0851	35.37	74.61
10	»	7	5	5.45	0.2096	0.0645	30.78	57.74
10	»	8	5	4.97	0.2405	0.0616	25.56	31.25
10	»	9	5	4.78	0.2401	0.0383	15.94	15.36
10	»	10	5	4.78	0.2416	0.0163	6.73	5.51
10	»	15	5	4.56	0.1582	0.0050	3.15	1.35
10	»	20	5	4.79	0.1929	0.0015	0.79	0.24
10	»	20	5	4.61	0.2138	0.0003	0.14	

B. Nitirungen in der Wärme.

1. 10 stündige Einwirkung der Säure auf Benzol.

I. Säure ccm	II. spec. Gewicht	III. Wasser ccm	IV. Benzol ccm	V. angewandte Menge Substanz g	VI. gefundene Menge NO ₂ g	VII. gefundene Menge NO ₂ in Procenten pCt.
10	1.500	0	5	0.3433	0.1230	35.82
10	»	5	5	0.2178	0.0799	36.68
10	»	10	5	0.1843	0.0485	26.33
10	»	20	5	0.1780	0.0027	1.51

2. 30 stündige Einwirkung der Säure auf Benzol.

I. Säure ccm	II. spec. Gewicht	III. Wasser ccm	IV. Benzol ccm	V. angewandte Menge Substanz g	VI. gefundene Menge NO ₂ g	VII. gefundene Menge NO ₂ in Procenten pCt.
10	1.500	0	5	0.2708	0.1016	37.54
10	»	10	5	0.2473	0.0747	30.22
10	»	20	5	0.1736	0.0095	5.48
10	»	30	5	0.1723	0.0032	1.78

3. 120 stündige Einwirkung der Säure auf Benzol.

I. Säure ccm	II. spec. Gewicht	III. Wasser ccm	IV. Benzol ccm	V. angewandte Menge Substanz g	VI. gefundene Menge NO ₂ g	VII. gefundene Menge NO ₂ in Procenten pCt.
10	1.500	50	5	0.1961	0.0000	0.00
10	»	100	5	0.2225	0.0000	0.00

Construirt man vermittelst der Zahlenwerthe, welche in der letzten Spalte der drei ersten Tabellen gegeben sind, eine Reihe von Kurven, indem man dieselben als Ordinaten, und als Abscissen die Volume Wasser aufträgt, welche 10 Volumen Salpetersäure verdünnen, so zeigt sich ein deutlicher Parallelismus zwischen denjenigen Kurven, welche dem nämlichen Körper (in unserem speciellen Falle dem Benzol) angehören und verschiedenen Zeiten der Einwirkung entsprechen. Es besagt dieser Parallelismus, dass man mit einer verdünnteren Säure nach längerer Zeit denselben Effekt erzielt, wie mit einer concentrir-

teren bereits in kurzer. Hiernach scheint die Möglichkeit vorzuliegen, dass man selbst mit einer stark verdünnten Salpetersäure nach genügend langer Zeit einen Nitrokörper erhält. Die beiden letzten Versuche scheinen indess zu zeigen, dass eine Grenze existirt, jenseits welcher so gut wie keine Nitrirung mehr stattfindet, da selbst nach 120 Stunden im Wasserbade bei circa 100° keine Nitrirung mehr beobachtet werden konnte.

Es fragt sich, durch welche Ursache der Eintritt der Nitrirung bei allzugrosser Verdünnung verhindert wird. Dass nicht das Wasser durch Zersetzung des Nitrobenzols die Wirkung der Säure aufhebt, kann man aus Zersetzungsversuchen ersehen, welche mit reinem Nitrobenzol (Siedepunkt 203—204° bei 728.05 mm) und dem doppelten Volum Wasser angestellt wurden. Dieselben ergaben alle ein negatives Resultat; weder nach 720stündigem Erhitzen auf circa 100°, noch nach 25stündigem auf 125°, noch nach 6- bis 7stündigem auf 200°, zeigte sich auch nur eine Spur von saurer Reaktion des Wassers.

Indem somit die Möglichkeit ausgeschlossen ist, dass sich bei dem Nitrirungsprocess nach gewisser Zeit ein Gleichgewichtszustand herstelle, in dem in der Zeiteinheit gleichviel des betreffenden Nitrokörpers gebildet und durch Wasser wieder zersetzt würde, fällt eine der Hauptbedingungen weg, welche die anderen dem Guldberg-Waage'schen Gesetze der Massenwirkung folgenden Prozesse erfüllen. Wie die Existenz der ermittelten Grenze zu erklären, bleibt vor der Hand eine offene Frage; vielleicht ist für die Nitrirung die Löslichkeit von Benzol in der Salpetersäure eine unerlässliche Bedingung, welche bei allzugrosser Verdünnung nicht erfüllt wird; vielleicht auch bildet das Wasser, wenn es in grossem Ueberschusse angewandt wird, eine stabile Verbindung mit der Salpetersäure, welche das Benzol nicht zu zerlegen vermag, während bei weniger Wasser ein Theil der Verbindung dissociirt ist zu Wasser und nitrirend wirkender Säure. Wie man sich auch die Sache denken möge, auffallend bleibt zunächst noch sehr, dass die Masse, das ist die Concentration der Säure, auf die Nitrirung in ganz ähnlicher Form einwirkt, wie auf umkehrbare Prozesse; dass aber die Erklärung ihres Einflusses durch die der Theorie von Guldberg und Waage zu Grunde liegende Annahme zweier gleichzeitig stattfindender, einander entgegengesetzter Umsetzungen nicht zulässig ist.