

3. Carbäthoxy-*m*-nitro-*p*-oxybenzoesäure krystallisiert aus Benzol in schwach gelblich gefärbten Würfeln. Schmp. 176—177°.

$C_{10}H_9O_7N$. Ber. C 47.05, H 3.09.

Gef. » 47.27, » 4.11.

Biochemisches Universitätslaboratorium, Bristol.

91. A. F. Holleman, J. C. Hartogs und T. van der Linden: Quantitative Untersuchungen über die Nitrierung des Anilins.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Amsterdam.]

(Eingegangen am 23. Februar 1911.)

So weit es sich aus der chemischen Literatur¹⁾ beurteilen läßt, weicht die Nitrierung des Anilins und seiner Acylderivate erheblich von den Nitrierungen ab, deren Produkte bisher quantitativ untersucht worden sind. Während im allgemeinen bei diesem Prozeß beobachtet wurde, daß durch Abänderung der Versuchsbedingungen nur relativ geringe Änderungen in dem Verhältnis eintreten, in welchem die Isomeren gleichzeitig entstehen²⁾, ist beim Anilin eine sehr starke Abänderung in diesem Verhältnis möglich. So wird z. B. angegeben, daß man es bei der Nitrierung von Acetanilid ganz in der Hand hat, entweder fast ausschließlich *ortho*- oder *para*-Nitracetanilid zu erhalten. Es war deshalb von besonderem Interesse, die Nitrierung des Anilins und einiger seiner Derivate einem systematischen Studium zu unterwerfen und quantitativ die relativen Mengen der Nitrierungsprodukte zu bestimmen, welche unter genau definierten Versuchsbedingungen entstehen. Hierfür war es notwendig, eine Methode zu besitzen, ein Gemenge der drei Nitraniline quantitativ zu analysieren.

Methode zur quantitativen Analyse eines Gemenges der drei Nitraniline.

Hierzu erwies sich die thermische Analyse sehr geeignet. Indem ich für die ausführlichere Beschreibung von zwei brauchbaren Methoden (welche von meinen Schülern Valetton und van der Linden ausgearbeitet sind) auf mein eben zitiertes Werk S. 499 ff. verweise, will ich hier nur ganz kurz angeben, wie sich dieselben für den hier

¹⁾ Siehe Holleman, Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern, Leipzig 1910, S. 138 ff.

²⁾ Cf. meine Abhandlungen im Recueil Bd. 19 bis Bd. 29 und das eben zitierte Werk.

in Betracht kommenden Fall gestalten. Man beginnt damit, in der ternären Schmelzfigur der drei Nitraniline die binären Schmelzkurven *ortho-para-*, *ortho-meta-* und *meta-para-Nitranilin* zu bestimmen, sowie gewisse Teile der eutektischen Linien, welche von den drei binären eutektischen Punkten bis zum ternären Eutektikum führen. Die genannten Schmelzkurven findet man aus den Anfangserstarrungspunkten, die eutektischen Linien aus den zweiten Erstarrungspunkten. Zur Bestimmung der Zusammensetzung eines Gemenges der drei Nitraniline hat man dann den ersten und zweiten Erstarrungspunkt zu bestimmen, wobei jedoch oft zuvor genau abgewogene Mengen je eines der Isomeren zugefügt werden müssen.

Erstarrungspunkte der Mischungen von *o-* und *p-Nitranilin*.

% <i>p-</i> Verbindung	100	85.6	71.5	59.4	49.3	30.0	25.0	9.7	0.0 %
Anfangs- } Erst.-	148.3	138.0	126.5	115.0	104.0	—	—	62.0	69.5°
End- } P.	—	—	—	—	—	56.6	56.6—56.7°	—	—

Erstarrungspunkte der Mischungen von *p-* und *m-Nitranilin*.

% <i>p-</i> Verbindung	100	84.3	74.8	60.3	49.6	30.3	20.9	10.2	0.0 %
Anfangs- } Erst.-	148.3	136.8	129.0	115.4	102.2	94.0	100.3	106.6	112.4°
End- } P.	—	—	—	—	89.9	89.9	89.9°	—	—

Erstarrungspunkte der Mischungen von *m-* und *o-Nitranilin*.

% <i>m-</i> Verbindung	100.0	84.9	72.1	60.1	49.8	39.7	30.0	19.8	10.3	0.0 %
Anfangs- } Erst.-	112.3	103.9	95.8	86.9	77.9	66.7	—	54.4	62.1	69.5°
End- } P.	—	—	—	—	—	52.2	52.2°	—	—	—

Zur Bestimmung dieser und der weiteren Erstarrungspunkte wurde ein Apparat benutzt, welchen Hr. Hartogs nach dem Vorbild von Thieles Schmelzpunktapparat konstruiert hat, und welcher schnelles und genaues Arbeiten gestattet.

Er ist in Fig. 1 abgebildet. Im Teil *ab* ist ein Thermometer angesetzt, um die Temperatur der Schwefelsäure ablesen zu können, welche sich in *abcde* befindet. In dem Raum *f* wird ein Reagensrohr gestellt, welches die zu untersuchende Mischung und ein in Zehntelgrade geteiltes Thermometer enthält.

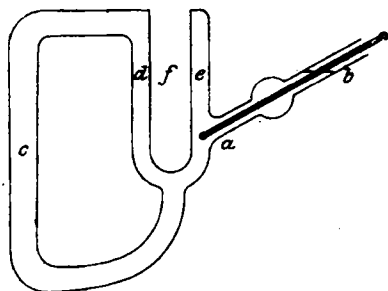


Fig. 1.

Wenn man obige Reihen von Erstarrungspunkten mit einander vergleicht, so ergibt sich, daß die gleiche Prozentzahl von einem der zwei Isomeren, zum dritten Isomeren gefügt, denselben Erstarrungs-

punkt verursacht. Dies erhellt noch deutlicher aus untenstehenden Zahlen, welche durch Interpolation aus den obigen berechnet sind:

% <i>para</i> -Nitrilanilin	In den Gemengen		Differenz	% <i>meta</i> -Nitrilanilin	In den Gemengen		Differenz
	<i>p-o</i> Erstarrungspunkt	<i>p-m</i> Erstarrungspunkt			<i>m-o</i> Erstarrungspunkt	<i>m-p</i> Erstarrungspunkt	
90	141.1°	141.0°	+ 0.1	90	106.7°	106.7°	0.0°
80	133.4	133.3	0.1	80	100.8	100.8	0.0
70	125.1	124.5	0.6	70	94.2	94.3	- 0.1
60	115.6	115.0	0.6				
				% <i>ortho</i> -Nitrilanilin	<i>o-p</i>	<i>o-m</i>	
				90	61.8	62.3	- 0.5

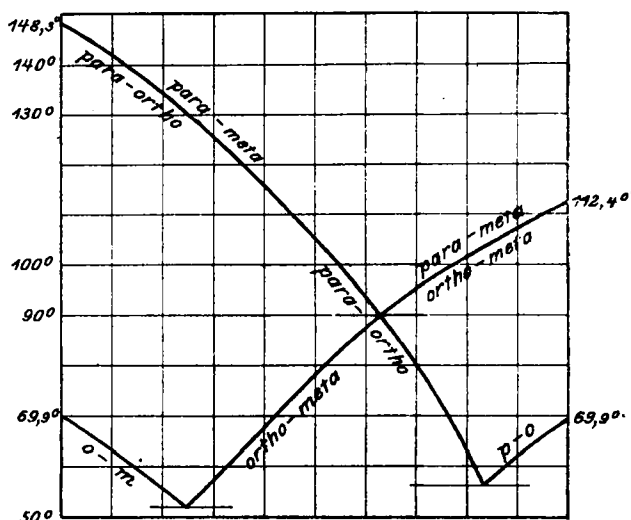


Fig. 2.

Binäre Schmelzkurven der Nitrilaniline.

Werden daher diese Schmelzkurven im selben Koordinatensystem gezeichnet, so fallen dieselben zusammen, Fig. 2. Man hat es hier daher mit sogenannten idealen Schmelzkurven zu tun. Dadurch wird es möglich, aus dem Anfangserstarrungspunkt (nötigenfalls nach Zufügung einer genau bekannten Menge eines Isomeren) sofort dessen Menge mit Hilfe der Schmelzkurven abzuleiten. Krystallisiert z. B. das *p*-Nitrilanilin beim Anfangserstarrungspunkt aus, so würde genau dieser selbe Erstarrungspunkt gefunden sein, unabhängig davon, ob sich neben *p*-Nitrilanilin *m*-, *o*-Nitrilanilin oder beide vorfinden, wenn nur der Prozentgehalt an *para*-Verbindung in jedem Falle der gleiche

gewesen war. Die Methode von Valeton zur Analyse eines ternären Gemenges kann also im Falle der drei Nitraniline angewandt werden. Man fügt zu einer genau abgewogenen Quantität des Gemenges, welches zu analysieren ist, soviel von je einem der Nitraniline, auch wieder in bekannter Menge, daß dies beim Anfangserstarrungspunkt auskristallisiert. Die Lage dieses Punktes gibt dann sofort die Menge dieses Nitranilins an, woraus sich dessen Prozentgehalt im ursprünglichen Gemenge berechnen läßt.

Diese Methode, so einfach sie auch ist, hat den Nachteil, daß die Fehler, welche bei der Bestimmung der Erstarrungspunkte unvermeidlich sind und hier etwa $0.1-0.2^\circ$ betragen, ziemlich stark vergrößert auf das Endresultat übergehen. Denn um sicher zu sein, daß das Nitranilin, welches bestimmt werden soll, beim Anfangserstarrungspunkt sich ausscheidet, mischten wir meistens die drei- bis vierfache Gewichtsmenge des zu analysierenden Nitrierungsproduktes mit letzterem. Besser ist daher die Methode von van der Linden, wiewohl dieselbe etwas verwickelter ist; denn bei dieser Methode wird wenigstens einer der Erstarrungspunkte am unvermischten Nitrierungsprodukt beobachtet.

Für den in Frage stehenden Fall gestaltet sich diese Methode wie folgt. Es sei Figur 3 die ternäre Schmelzfigur der drei Nitraniline in üblicher Darstellung. Wenn ein flüssiges Gemisch dieser drei Substanzen, welches durch den Punkt *A* vorgestellt werden möge, sich abkühlt, geht man entlang *ABF* nach niedrigeren Temperaturen. In *B*, wo *AF* die Schmelzfläche *E₁PE₃E* durchschneidet, ist der erste Erstarrungspunkt erreicht. Nehmen wir an, daß sich dabei *p*-Nitranilin ausscheidet, so wird daraus, mittels der Schmelzkurven *para-ortho* oder *para-meta*, sofort der *para*-Gehalt des Gemenges gefunden.

Bei weiterer Abkühlung setzt sich immer mehr *p*-Nitranilin ab, und die Zusammensetzung der dazu gehörigen Flüssigkeit verschiebt sich längs *BC*, d. h. dem Durchschnitt der Schmelzfigur mit einer Fläche *PCDLp*, in welcher das Verhältnis von *ortho*- zu *meta*-Ni-

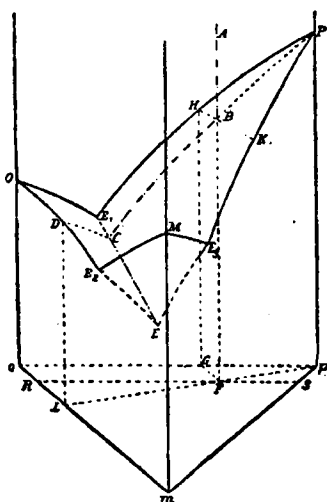


Fig. 3.

Ternäre Schmelzfigur der 3 Nitraniline.

tranilin konstant bleibt. Dies ergibt sich sofort aus der Überlegung, daß sich auf der Erstarrungslinie BC nach kein m - oder o -Nitranilin ausscheidet. In C aber, dem Schnittpunkt der genannten Fläche mit der eutektischen Linie $E_1 E_2$, fängt auch o -Nitranilin an, aus der Schmelze zu kristallisieren. Alle Gemische, in welchen das Verhältnis von *ortho*- zu *meta*-Nitranilin das gleiche ist, die Quantitäten *para*-Nitranilin jedoch stark wechseln können, müssen denselben zweiten Erstarrungspunkt C haben. Die Lage von letzterem Punkt ist also unabhängig von der im Gemisch anwesenden Menge des Komponenten, welcher sich beim ersten Erstarrungspunkt absetzt; er hängt nur ab vom Verhältnis, in welchem die beiden anderen Komponenten anwesend sind. Bestimmt man nun die zweiten Erstarrungspunkte, welche zu verschiedenen Verhältnissen von *ortho*- und *meta*-Nitranilin gehören, vorausgesetzt, daß *p*-Nitranilin sich beim ersten Erstarrungspunkt ausscheidet, und bringt man dieselbe in ein Diagramm, wobei die Prozente $o + m$ -Nitranilin = 100 auf der Abszisse, die zweiten Erstarrungspunkte auf der Ordinate aufgetragen werden, so bekommt

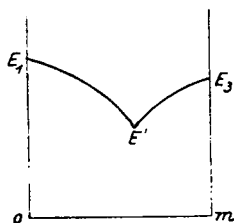


Fig. 4.
Kurve der zweiten Erstarrungspunkte.

man eine Kurve, wie in Figur 4, mit deren Hilfe also das Verhältnis, in welchem *ortho*- und *meta*-Nitranilin im zu untersuchenden Gemisch vorhanden sind, bestimmt werden kann, wenn man dessen Erstarrungspunkt beobachtet hat. Da der Prozentgehalt von *p*-Nitranilin bereits aus dem ersten Erstarrungspunkt gefunden wurde, ist hiermit die Analyse des ternären Gemisches der drei Nitraniline vollständig ausgeführt worden. Mutatis mutandis bleibt die Methode natürlich ebenso gut anwendbar, wenn im ersten Erstarrungspunkt o - oder m -Nitranilin umkristallisiert.

Da bei den Nitrierungsprodukten *p*-Nitranilin fast immer vorherrscht, oder zum Nitrierungsprodukt soviel von diesem Isomeren zugefügt wurde, daß es sich beim Anfangserstarrungspunkt ausschied, war es genügend, die Kurve $E_1 E' E_3$ nur für solche ternäre Gemische zu bestimmen, in welchen dies der Fall war. E_1 ist dann das binäre Eutektikum *para-ortho*, E_3 das binäre Eutektikum *para-meta*; E' ist das ternäre Eutektikum. Jedoch stellte es sich heraus, daß es im vorliegenden Falle nicht nötig war, die ganze Kurve $E_1 E' E_3$ zu bestimmen; es genügten die Teile, welche in der Nachbarschaft von E_1 und von E_3 liegen. In der folgenden Tabelle sind die betreffenden Zahlen zusammengestellt.

Zweite Erstarrungspunkte von ternären Gemischen, aus welchen beim Anfangserstarrungspunkt *para*-Nitranilin krystallisiert.

<i>m</i> -Nitranilin	<i>o</i> -Nitranilin	zweiter Erst.-Punkt
100	—	89.9
92.5	7.5	87.0
84.7	15.3	83.7
—	—	—
14.9	85.1	47.1
7.6	92.4	52.4
0.0	100.0	56.6

Zur Bestimmung obiger Erstarrungskurven war es natürlich absolut notwendig, von den ganz reinen Nitranilinen auszugehen. *Ortho*-Nitranilin wurde mit Wasserdampf überdestilliert, *meta*- und *para*-Nitranilin aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle wiederholt umkrystallisiert. Schließlich wurden alle drei noch einige Male im Vakuum unter 1 mm Druck destilliert. Bei einer Wiederholung der letzteren Behandlung veränderte sich ihr Erstarrungspunkt nicht mehr.

Die Vakuumdestillation, welcher auch die Nitrierungsprodukte unterworfen wurden, geschah in einem Apparat von nachstehender Form (Fig. 5). Nachdem die Substanz in *a* mittels eines Glanzpapiers, welches in *b* gesteckt wurde, eingefüllt worden war, erhitze man *a* gelinde, bis gerade Schmelzung eintrat. Dann wurde *b* zu *c* verjüngt und mit dem Schlauch der Luftpumpe verbunden. Die Destillation ist so vollständig, daß bei reinem Material in *a* nicht der geringste Rückstand hinterbleibt. Auch Gemische, die Dinitranilin enthielten, ließen sich so destillieren.

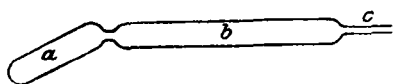


Fig. 5.
Apparat zur Destillation im Vakuum.

Da in einzelnen Fällen bei der Nitrierung auch Dinitranilin (NH_2 , NO_2 , $\text{NO}_2 = 1, 2, 4$) gebildet war, mußte zu dessen Bestimmung ein Teil der Erstarrungskurve *para*-Nitranilin-Dinitranilin bestimmt werden. Die gefundenen Zahlen sind die folgenden:

<i>o</i> -Dinitranilin	<i>p</i> -Nitranilin	Erst.-Punkt
100	—	179.5°
89.6	10.4	169.5
79.8	20.2	159.4

Nitrierung von Anilin.

Es wurde zunächst versucht, Anilin mit Salpetersäure allein, also ohne Zusatz von Schwefelsäure zu nitrieren, weil weitaus die meisten Untersucher

die Nitrierung in schwefelsaurer Lösung ausgeführt haben, und die wenigen, welche nur Salpetersäure benutzten, bloß harzige Produkte erhielten. Jedoch war Hr. Hartogs, welcher diese Versuche ausführte, nicht glücklicher als seine Vorgänger, wiewohl er bei -30° arbeitete und das Anilin erst in Nitrat umwandelte, um die Bildungswärme dieses Salzes auszuschalten. Wohl konstatierte er, daß beim Eintragen des genannten Nitrates in reelle Salpetersäure eine klare, rote Lösung entstand; jedoch schlugen alle Versuche fehl, daraus mehr als eine geringe Menge Krystalle zu erhalten; weitaus der größte Teil verharzte. Mit Hilfe eines Verdünnungsmittels war das Resultat zwar etwas besser, aber doch noch durchaus unbefriedigend. Hierzu wurde Protonsäure gewählt, weil dieselbe noch bei sehr niedrigerer Temperatur flüssig ist und unter diesen Umständen von reeller Salpetersäure nicht angegriffen wird. Anstatt einer quantitativen Nitrierung wurden kaum 50 % der Theorie an reinen Nitranilinen gewonnen.

Es wurde deshalb die Nitrierung in Schwefelsäure ausgeführt. Je 3 g Anilin wurden in wechselnden Mengen Schwefelsäure gelöst, die Flüssigkeit auf -20° abgekühlt und unter kräftigem Rühren in etwa 20–25 Minuten die berechnete Menge reeller Salpetersäure eingetropft, die mit ihrem vierfachen Volum gewöhnlicher konzentrierter Schwefelsäure gemischt war. Auch diese Mischung wurde stark abgekühlt (mittels Eis und Salz). Nach Beendigung der Nitrierung goß man die Flüssigkeit quantitativ auf Eis aus und neutralisierte mit fester Soda. Es schieden sich dabei die Nitraniline teilweise in Flocken aus. Das Ganze extrahierte man so lange mit Chloroform, bis dieses farblos blieb. Nach dem Abdestillieren dieses Lösungsmittels wurde der Rückstand aus Wasser, welches bei 12° mit den drei Nitranilinen gesättigt war, umkrystallisiert. Die so erhaltenen Krystalle befreite man schließlich noch von einer Spur Harz durch Destillation bei 1 mm Druck. Vorher wurde an einem Gemisch der reinen Nitraniline von bekannter Zusammensetzung erwiesen, daß diese Methode der Aufarbeitung brauchbar ist.

Die ersten Versuche bezweckten nur den Einfluß auf die Zusammensetzung des Nitrierungsproduktes zu ermitteln, wenn das Anilin in wachsenden Mengen Schwefelsäure gelöst wurde, weil nach einer Mitteilung von Nölting und Collin¹⁾ *p*-Nitranilin bei der Nitrierung in viel Schwefelsäure in untergeordneter Menge entsteht. Die Analysen der Nitrierungsprodukte nach der Methode von van der Linden gaben folgende Resultate:

Nitrierung in Schwefelsäure. Temperatur -20° .

Nr. des Versuches	Anzahl ccm konz. H_2SO_4 auf 1 g Anilin	Zusammensetzung des Nitrierungsproduktes			% Ausbeute der Theorie
		<i>ortho</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>	
1	5	1.4	47.9	50.7	75
2	20	2.1	46.6	51.3	94.5
2a	20	1.0	47.5	51.5	97
3	50	1.3	49.1	49.6	80

¹⁾ B. 17, 261 [1884].

Durch diese quantitativen Untersuchungen wird die qualitative Angabe von Hübner und Frerichs¹⁾ bestätigt, daß bei dieser Art des Nitrierens *m*- und *p*-Nitranilin »sehr reichlich«, *o*-Nitranilin dagegen »in verhältnismäßig geringer Menge« entsteht. Ebenso die Beobachtung von Bruns²⁾, daß *m*- und *p*-Nitranilin in ungefähr gleichen Mengen entstehen. Dagegen schätzte er den Gehalt an *o*-Nitranilin im Nitrierungsprodukt viel zu hoch, nämlich 10—15 %. Die Behauptung von Nöltling und Collin ist nicht richtig. Auch bei Anwendung von sehr viel Schwefelsäure bleibt die relative Menge des sich bildenden *p*-Nitranilins praktisch dieselbe. Wenn die Bildung von Anilinsulfat das Verhältnis bedingt, in welchem die Isomeren entstehen, ist auch nichts anderes zu erwarten. Wird nämlich 1 g Anilin in 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst, d. h. in etwa 9 g, dann hat man bereits ein Verhältnis von 1 Mol. Anilin auf etwa 8 Mol. Schwefelsäure. Hierzu wird nun noch tropfenweise 1 Volum Salpetersäure auf 4 Volume Schwefelsäure gegeben. Man muß demnach annehmen, daß schon bei dieser Menge Schwefelsäure alles Anilin bis zum Ende der Nitrierung als Sulfat in Lösung sein und dies auch a fortiori bei Anwendung von mehr Schwefelsäure der Fall sein wird.

Bringt man aber fertiges Anilinnitrat in Schwefelsäure, oder wird genanntes Nitrat in 80-prozentiger Salpetersäure gelöst und hierzu konzentrierte Schwefelsäure getropfelt, so sind die Resultate anders, wie aus untenstehender Tabelle hervorgeht.

Nr. des Versuches	Arbeitsweise	Zusammensetzung des Nitrierungsproduktes			% Ausbeute der Theorie	Temperatur
		<i>ortho</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>		
4	3 g Nitrat in 40 ccm H ₂ SO ₄ 95 %	4	39	56	91	-20°
5	3 g Nitrat in 40 ccm H ₂ SO ₄ 90 %	4.5	39.5	56	92	
6	2 g Nitrat in 20 ccm HNO ₃ 80 %; hierzu 40 ccm konz. H ₂ SO ₄	5	32	62	91	

Da bei diesen Versuchen alle drei Isomere experimentell bestimmt wurden, stimmt ihre Summe nicht gerade auf 100. Durch die Nitratbildung wird also der Gehalt an *m*-Nitranilin im Nitrierungsprodukt erniedrigt, an *p*- und *o*-Nitranilin erhöht.

¹⁾ A. 208, 299 [1881].

²⁾ B. 28, 1954 [1895].

Analytische Belege zu obigen Versuchen.

Nr. 1—3. Die Zusammensetzung des Nitrierungsproduktes wurde nach der Methode von der Linden von ihm selbst bestimmt. Das Anilinsulfat krystallisierte im Versuch 1 bei -20° zu einem erheblichen Teil aus und erschwerte das Rühren in der ohnehin schon viscosen Flüssigkeit.

Nr.	Abgew. Menge des Nitrierungs- produktes	Zugefügt <i>p</i> -Nitranilin	Summe	1ter Erst.-Punkt dieser Mischung	% <i>para</i> im Ni- trierungs- produkt	% <i>o</i> + <i>m</i>	2ter Erst.-Punkt des Nitrierungs- produktes	Ver- hältnis <i>m</i> : <i>o</i>	Im Nitrie- rungs- produkt	
	g	g							% <i>m</i>	% <i>o</i>
1	0.515	0.710	1.225	132.7 ^o	50.7	49.3	88.8	97.2 : 2.8	47.9	1.4
2	0.495	0.801	1.296	134.4	51.3	48.7	88.2	95.6 : 4.4	46.6	2.1
2a	0.507	0.818	1.325	134.4	51.5	48.5	89.1	97.9 : 2.1	47.5	1.0
3	0.490	0.711	1.201	132.8	49.6	50.4	88.9	97.4 : 2.6	49.1	1.3

Der Anfängerstarrpunkt war bei diesen Nitrierungsprodukten nicht scharf bestimmbar, deshalb wurde *p*-Nitranilin hinzugefügt. Dagegen war der zweite Erstarrpunkt an den Nitrierungsprodukten selbst ausgezeichnet zu beobachten.

Nr. 4—6. Die Zusammensetzung dieser Nitrierungsprodukte wurde von Hrn. Hartogs nach der Methode Valetons bestimmt. Hierzu muß bemerkt werden, daß Hr. Valeton seinerseits auch das Schmelzdiagramm der drei Nitraniline bestimmte, aber — wie sich später herausstellte — mit nicht vollkommen reinem Material. Die von ihm bestimmten Erstarrungskurven weichen deshalb etwas von obigen von der Lindens ab. Da jedoch Hr. Hartogs für die Zufügung von aller drei Nitraniline zum Nitrierungsprodukt die Präparate Valetons¹⁾ benutzte, ist es diesem Umstande zu verdanken, daß seine Zahlen nicht wertlos sind. Dabei kommt noch der weitere glückliche Umstand, daß Valetons Präparat von *p*-Nitranilin sehr annähernd rein war, so daß die Gehalte an *p*-Nitranilin auch mit Hilfe von van der Lindens Erstarrungskurven *para-ortho* oder *para-meta* gefunden werden können. Es seien hier deshalb nur die Bestimmungen des Gehaltes an *para*-Nitranilin angeführt.

Nr. des Versuches	Abgewogene Menge des Nitrierungs- produktes	Zugefügt <i>p</i> -Nitranilin	Summa	1. Erst.-Punkt dieser Mischung	% <i>para</i> in der Mischung	% <i>para</i> im Nitrierungs- produkt
	g	g				
4	0.316	1.095	1.411	141.3 ^o	90.2	56
5	0.274	1.057	1.331	141.9 ^o	91.0	56
6	0.355	1.002	1.357	141.2 ^o	90.0	62

¹⁾ Es war Hrn. Valeton nur darum zu tun, eine theoretische Formel von Laars für die Berechnung des Verlaufes von binären Schmelzkurven zu verifizieren; wozu seine Bestimmungen völlig ausreichten.

Nitrierung von Formanilid.

Festes Formanilid wurde in kleinen Portionen in abgekühlte Salpetersäure von verschiedener Konzentration gebracht. Wenn alles eingetragen war, befanden sich die gebildeten Nitroprodukte in der Säure gelöst. Letztere wurde quantitativ auf Eis ausgegossen und die so erhaltene wäßrige Flüssigkeit während zwei Stunden bei 0° sich selbst überlassen. Der Niederschlag wurde dann abgesogen und mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen. Waschwasser und Filtrat wurden vereinigt und mit Chloroform ausgezogen, bis letzteres vollkommen farblos blieb. Nachdem die Chloroformlösung mit einer verdünnten Sodalösung durchgeschüttelt und mit Wasser gewaschen war, wurde dieselbe destilliert und der Rückstand mit dem oben erwähnten Niederschlag vereinigt.

Das so erhaltene Reaktionsprodukt wurde mit einprozentiger wäßriger Natronlauge verseift, wozu pro Gramm Produkt 60 ccm dieser Lauge benutzt wurden; dieselbe war zuvor bei 12° mit den drei Nitranilinen gesättigt, sowie mit 2.4-Dinitranilin, wovon aber nur äußerst wenig in Lösung geht. Das Sieden mit der Lauge am Rückflußkühler dauerte nur 10 Minuten, weil bei längerem Sieden Ammoniak entweicht. Es wurde stets mittels Lackmuspapier kontrolliert, ob sich dies nicht gebildet hatte.

Nachdem die Verseifung stattgefunden hatte, überließ man den Kolben über Nacht sich selbst, kühlte auf 12° ab, filtrierte die abgeschiedenen Nitraniline ab, trocknete dieselben bei 30–40° und destillierte dieselben schließlich im Vakuum von weniger als 1 mm. Die so vorbereiteten Proben wurden analysiert. Daß diese Arbeitsmethode richtige Resultate gibt, wird unten bei Acetanilid bewiesen werden.

Von den ausgeführten Nitrierungen gibt untenstehende Tabelle eine Übersicht.

Nr des Versuches	Temperatur bei der Nitrierung	Konzentration der Salpetersäure %	Zusammensetzung des Nitrierungsproduktes			% der theoretischen Ausbeute	Dauer der Nitrierung
			ortho	para	meta		
7	-15°	80	40	60	—	27	20'
8	0°	80	39	61	—	92	1 Std.
9	-20°	80	35.7	64.0	—	83	3 Stdn.
9a	-20°	80	35.2	64.1	—	66.6	2 1/2 »
10	-20°	90	18.5	81	—	93	20'

Zu diesen Versuchen ist Folgendes zu bemerken. Stets wurden auf 1 g Formanilid 10 ccm Salpetersäure genommen, und etwa 5 g nitriert. Bei Versuch 7 war nur etwas mehr als ein Viertel des Anilids nitriert; die geringe Ausbeute wird aber nicht durch Harzbildung verursacht. Nach der Verseifung blieb das Anilin, aus unverändertem Formanilid stammend, in der wäßrigen Flüssigkeit gelöst.

Bei Versuch 9 war das Formanilid in 1/2 Stunde eingetragen und die Flüssigkeit wurde danach noch 2 1/2 Stunden auf -20° gehalten, um die

Nitrierung möglichst vollständig zu machen. Die Säure färbte sich anfänglich dunkelbraun, welche Farbe aber später wieder verschwand. Nach 3 Stdn. war die Farbe hellgelb. Durch die lange Zeitdauer war viel mehr von den Form-nitraniliden verseift als bei den anderen Versuchen. Zur Extraktion mit Chloroform mußte daher die wäßrige Lösung schwach alkalisch gemacht werden. Auch war durch die lange Zeitdauer etwas mehr Harz wie sonst gebildet, denn die Gewichts-differenz zwischen dem auskrystallisierten und dem destillierten Produkt betrug 95 mg, während es sonst nur wenige Milligramm ausmachte. Die Farbe der Nitraniline war röter als gewöhnlich.

Es wurde auch noch versucht, Formanilid mit reeller Salpetersäure unterhalb -25° zu nitrieren. Der Prozeß, wobei wieder auf 5 g Anilid 50 ccm Säure gebraucht wurden, verlief zwar ruhig, lieferte aber hauptsächlich 2,4-Dinitranilin.

Bei allen Nitrierungen, die in dieser Abhandlung beschrieben sind, wurde die Säure während des Einbringens des Anilids kräftig mechanisch durchgeführt.

Aus den Versuchen 7 und 8 geht hervor, daß das Verhältnis, in welchem die Isomeren entstehen, unabhängig von der Ausbeute ist, wie auch theoretisch zu erwarten war¹⁾.

Weitere Folgerungen aus diesen Versuchen werden später besprochen werden (S. 725 ff.).

Das Formanilid wurde nun auch noch in schwefelsaurer Lösung mit der berechneten Menge reeller Salpetersäure, gemischt mit ihrem 4-fachen Volumen an konzentrierter Schwefelsäure (96%), nitriert, wobei die Temperatur auf -20° gehalten wurde.

Untenstehende Tabelle gibt eine Übersicht der erhaltenen Resultate.

Nr. des Versuches	ccm H_2SO_4 auf 1 g Anilid	Zusammensetzung des Nitrierungsproduktes			% der theoretischen Ausbeute	Dauer der Nitrierung
		<i>ortho</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>		
11	5	3.0	0.8	96.2	87.5	45'
12	20	5.1	1.3	93.6	47.8	35'

Die gefundene Quantität des *m*-Nitranilins ist sehr gering und liegt an der Grenze der Bestimmbarkeit. Auch muß man bedenken, daß alle Spuren von Fremdkörpern, welche sich beim Gemenge des Nitranilins befinden, durch die hier befolgte analytische Methode als *m*-Nitranilin gefunden werden.

Das Hauptresultat ist, daß in schwefelsaurer Lösung die Nitrierung des Formanilids fast ausschließlich in der *para*-Stellung stattfindet. Wir werden dasselbe Resultat bei den anderen Aniliden wiederfinden.

¹⁾ cf. Holleman, Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern, S. 72.

Analytische Belege zu den Versuchen 7—12 inkl.

Zunächst sei bemerkt, daß das Formanilid durch Kochen von Anilin mit überschüssiger 100-prozentiger Ameisensäure dargestellt wurde. Nach einer Viertelstunde wurde die Temperatur auf 180° gebracht. Im Kolben befindet sich dann nahezu reines Formanilid. Es wurde nach dem Trocknen im Vakuum destilliert und aus einem Gemisch von 9 Vol. Ligroin (Sdp. 80—100°) und 1 Vol. Xylol umkrystallisiert. Die Krystalle wurden mit Petroläther nachgewaschen und hatten dann den Schmp. 50° anstatt 46°, wie Wallach und Wüsten¹⁾ angeben. Die zur Nitrierung benutzte Salpetersäure verschiedener Konzentration war vollkommen farblos.

Nr. des Versuches	Abgewogene Menge des Nitrierungsprodukts	Zugefügt <i>p</i> -Nitranilin	Summa	1. Erst.-Punkt dieser Mischung	% <i>para</i> in der Mischung	% <i>para</i> im Nitrierungsprodukt	Methode Valetou
	g	g					
7	0.182	1.020	1.202	143.7°	93.9	60	}
8	0.202	1.032	1.234	143.5°	93.6	61	
10	0.340	1.002	1.342	144.6°	95.2	81	

m-Nitranilin wurde nach dieser Methode im Reaktionsprodukt nicht gefunden.

Versuch 9. Anfangs-Erst.-Punkt 119.4° oder 64.0% *p*-Nitranilin; der zweite Erst.-Punkt konnte hier auch am unvermischten Nitrierungsprodukt bestimmt werden. Er lag bei 56.6°, d. h. bei der eutektischen Temperatur *para-ortho*; also war kein *m*-Nitranilin anwesend.

Versuch 9a. Anfangs-Erst.-Punkt 119.5° = 64.1% *p*-Nitranilin. Zweiter Erst.-Punkt (nach Zufügung von *o*-Nitranilin bestimmt): 56.4°, also kein *m*-Nitranilin in merklichen Mengen anwesend.

Versuch 11. Anfangs-Erst.-Punkt 145.6° = 96.2% *p*-Nitranilin. Zu 0.303 g Nitrierungsprodukt wurden 0.698 g *o*-Nitranilin gefügt. Der zweite Erst.-Punkt lag nun bei 56.4°, also 0.2° niedriger als die eutektische Temperatur *p—o*. Will man dies auf die Gegenwart von *m*-Nitranilin zurückführen, so wäre davon 0.8% anwesend.

Versuch 12. Anfangs-Erst.-Punkt 143.6° = 93.6% *p*-Nitranilin. Zu 0.309 g Nitrierungsprodukt wurden 0.711 g *o*-Nitranilin zugefügt. Zweiter Erst.-Punkt 56.3 oder 1.3% *m*-Nitranilin.

Nitrierung von Acetanilid.

Dieselbe wurde auf ganz analoge Weise wie die Nitrierung von Formanilid ausgeführt, wie auch die Verseifung u. s. f. Es schien aber wünschenswert, diese Methode ein für allemal an einem Gemisch von bekannter Zusammensetzung zu erproben. Es wurde also ein Gemisch der drei Nitracetanilide dargestellt, welches ganz wie die Nitrierungsprodukte verseift u. s. f. und zum Schluß im hohen Vakuum destilliert wurde. Das Gemisch wog

¹⁾ B. 16, 145 [1883].

4.004 g. Nach der Destillation waren 2.97 g Nitranilin anwesend, berechnet 3.00 g; zurückgewonnen also 99 %. Die Zusammensetzung wurde nach beiden Methoden bestimmt.

Wirkl. Zusammensetzung	Gefunden nach	
	Valeton	v. d. Linden
60.1	59.6	60.9
29.9	30.3	30.0
10.0	10.0	9.0

Untenstehende Tabelle gibt eine Übersicht der Resultate. Auf 1 g Anilid wurden wieder 10 ccm Säure verwendet.

Nr. des Versuches	Temperatur	Konzentration der Säure %	Zusammensetzung des Nitrierungsproduktes		% der theoretischen Ausbeute	Dauer der Nitrierung
			<i>ortho</i>	<i>para</i>		
13	0°	80	41.5	58	92	1 Std.
14	— 20°	80.3	40.7	59.3	75	3 Stdn.
15	— 20°	90	23.5	75.5	94	27'
15a	— 22°	90	24.5	75.5	92	20'

Die Nitrierung mit reeller Salpetersäure bei — 20° bis — 25°, wobei auch wieder auf 1 g Anilid 10 ccm Säure verwendet wurden, gab hauptsächlich Dinitracetanilid.

Auch wurde Acetanilid, in konzentrierter Schwefelsäure (96 %) gelöst, mit untenstehendem Resultat nitriert. Arbeitsweise wie bei Formanilid.

Nr. des Versuches	ccm H ₂ SO ₄ pro g Acetanilid	Zusammensetzung des Nitrierungsproduktes			% der theoretischen Ausbeute	Dauer der Nitrierung
		<i>ortho</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>		
16	5	4.5	—	95.5	99.1	60'
17	20	1.8	0.6	97.6	95.4	35'

Es entsteht also auch hier, unter dem Einfluß der Schwefelsäure, fast ausschließlich die *para*-Verbindung.

Analytische Belege zu den Versuchen 13—17 inkl.

Nr. des Versuches	Abgewogene Menge des Nitrierungsproduktes g	Zugefügt <i>p</i> -Nitranilin g	Summa	1. Erst.-Punkt dieser Mischung	% <i>para</i> in der Mischung	% <i>para</i> im Nitrierungsprodukt
13	0.317	0.996	1.313	140.8°	89.8	58
15	0.290	1.026	1.316	144.2°	94.6	75.5
15a	0.368	1.132	1.500	143.7°	93.9	75.5

Versuch Nr. 14. Anfangs-Erst.-Punkt des Nitrierungsprodukts: $114.8^{\circ} = 59.3\%$ *p*-Nitranilin. Zweiter Erst.-Punkt 56.7° zusammenfallend mit der eutektischen Temperatur *p*—*o*; also kein *m*-Nitranilin anwesend.

Versuch 16. Anfangs-Erst.-Punkt $145.0^{\circ} = 95.5\%$ *p*-Nitranilin. Um zu untersuchen, ob *m*-Nitranilin anwesend war, haben wir zu 0.4005 g Nitrierungsprodukt, enthaltend 0.0180 g *o*- oder *m*-Nitranilin (oder beide), 0.5455 g *m*-Nitranilin zugegeben. Der zweite Erst.-Punkt war nun 88.6° . In $0.5455 + 0.0180 = 0.5635$ g *o* + *m* waren deshalb, gemäß der obigen Tabelle 3.3% *o*-Nitranilin = 0.0186 g anwesend; also war kein *m*-Nitranilin vorhanden, da aus der Bestimmung vom *para*-Gehalt 0.0180 g *o* + *m* hervorging.

Versuch 17. Anfangs-Erst.-Punkt $146.2^{\circ} = 97.1\%$ *p*-Nitranilin. Zu 0.3180 g Nitrierungsprodukt wurden 0.7500 g *o*-Nitranilin gefügt. Der zweite Erst.-Punkt dieses Gemisches lag bei 56.5° , also 0.1—0.2 unterhalb der eutektischen Temperatur *p*—*o*. Es sind deshalb 0.6% *m*-Nitranilin oder Fremdstoffe anwesend.

Nitrierung von Acetanilid mit Diacetyl-orthosalpetersäure,
($\text{CH}_3\text{CO.O}$)₂N(OH)₃.

Mittels dieser von Pictet¹⁾ zur Nitrierung von Acetanilid benutzten Verbindung wurde keine Einwirkung erreicht, als 5 g des Anilids in 50 ccm bei 0° bis $+1^{\circ}$ eingetragen wurden. Nach einer Stunde seit Anfang der Nitrierung wurde in Wasser ausgegossen und 4.5 g unverändertes Acetanilid zurückgewonnen.

Nitrierung von Acetanilid mit Acetylnitrat.

Da Pictet²⁾ zu dem auffallenden Resultat gelangte, daß bei dieser Art der Nitrierung, welche in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung ausgeführt wurde, ausschließlich *o*-Nitracetanilid entsteht, schien es wünschenswert, diesen Versuch zu wiederholen unter genauer Bestimmung der sich bildenden isomeren Nitraniline. In Versuch Nr. 18 wurden 5 g Acetanilid in kleinen Anteilen in 50 ccm Acetylnitrat gebracht; in Versuch Nr. 19 dagegen wurden nach Pictets Vorschrift 4.9 g Acetanilid in 3.8 g Acetylnitrat (d. i. die theoretische Menge), gelöst in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff, gebracht. Weiter wurden die Produkte in üblicher Weise aufgearbeitet.

Nr. des Versuchs	Temperatur	Zusammensetzung des Nitrierungsprodukts			% der theoretischen Ausbeute	Dauer der Nitrierung	Bemerkungen
		<i>ortho</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>			
18	-25°	76.7	4.1	20.2	87.1	15'	—
19	-20° bis -10°	84.9	2.2	14.9	83	40'	Einbringen 20'; danach noch 20' bei ca. 0°

¹⁾ C. 1903, II, 1609.

²⁾ B. 40, 1165 [1907].

Auch hier wurde wieder kräftig mechanisch gerührt. Trotz der etwas höheren Ausbeute war bei Versuch 18 mehr Harz als bei Versuch 19 gebildet; die geringere Ausbeute bei letzterem Versuch wird durch unvollständige Nitrierung verursacht.

Wiewohl nicht ausschließlich, bildet sich bei diesem Verfahren in der Tat als Hauptprodukt *o*-Nitranilin.

Analytische Belege zu den Versuchen 18 und 19.

Versuch 18. Abgewogen 0.296 g Nitrierungsprodukt. Zugefügt 0.898 g *o*-Nitranilin; Summa 1.194 g. Anfangs-Erst.-Punkt dieser Mischung $65.0^{\circ} = 94.2\%$ *ortho*, oder im Nitrierungsprodukt 76.7% . — Abgewogen 0.205 g Nitrierungsprodukt. Zugefügt 1.007 g *p*-Nitranilin; Summa 1.212 g. 1. Erst.-Punkt $138.8^{\circ} = 86.7\%$ *para*, oder im unvermischten Nitrierungsprodukt 21.0% . — 2. Erst.-Punkt, 53.9° (beobachtet am unvermischten Nitrierungsprodukt) = einem Verhältnis $o : m = 95.1 : 4.9$; 3.9 g Nebenprodukte als *m*-Nitranilin berechnet; die Differenz gegen 100 gibt also 19.4% *para*. Mittel der beiden *p*-Bestimmungen 20.2% .

Versuch 19. Abgewogen 0.398 g; zugefügt 0.798 g *o*-Nitranilin; Summa 1.196 g. Anfangs-Erst.-Punkt $65.6^{\circ} = 95.0\%$ *o*-Nitranilin im Gemisch oder 84.9% im Nitrierungsprodukt. — Soviel *p*-Nitranilin zugefügt, daß dies beim Anfangs-Erst.-Punkt auskristallisierte. 2. Erst.-Punkt dieses Gemisches 55.3° , was einem Verhältnis von $o : m = 97.4 : 2.6$ entspricht. Also 2.2% Nebenprodukte als *m*-Nitranilin berechnet.

Nitrierung von

Acetanilid mit Mischung von Salpetersäure und Eisessig.

Da sich im Vorhergehenden ergab, daß die Konzentration der zur Nitrierung angewandten Salpetersäure einen ansehnlichen Einfluß auf das Verhältnis hat, in welchem die Isomeren entstehen (wir werden dies beim Benzanilid wiederfinden), war es wichtig zu untersuchen, wie die Zusammensetzung des Nitrierungsproduktes sein würde, wenn das Wasser, welches mit der Salpetersäure gemischt ist, ganz oder teilweise durch eine andere Substanz ersetzt wird. Hierfür wurde Eisessig gewählt. Die Temperatur, bei welcher nitriert wurde, war wieder -20° ; pro g Acetanilid wurden 10 ccm Säuregemisch benutzt. In untenstehender Tabelle sind die Resultate verglichen mit einer Nitrierung mit 80-prozentiger Salpetersäure unter denselben Umständen:

Der Ersatz von Wasser durch Eisessig hat also einen sehr großen Einfluß auf die Zusammensetzung des Nitrierungsproduktes.

Analytische Belege zu den Versuchen 20 und 21.

Versuch 20. Abgewogen 0.237 g; zugefügt 1.004 g Dinitranilin; Summa 1.241 g. Erster Erst.-Punkt $170.4^{\circ} = 90.5\%$ Dinitranilin in diesem Gemisch oder 50.2% im Nitrierungsprodukt.

Nr. des Versuches	Zusammensetzung der Säuremischung	Zusammensetzung des Reaktionsproduktes				% der theoretischen Ausbeute
		<i>ortho</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>	Di-nitro %	
20	80% reeller HNO ₃ + 20% Eisessig . . .	—	—	—	50.2	
21	81% reeller HNO ₃ + 10% Eisessig + 9% H ₂ O	30.0	1.2	68.8	—	93
14	80% reeller HNO ₃ + 20% H ₂ O	40.7	—	59.3	—	75

Versuch 21. Anfangs-Erst.-Punkt 123.9° = 68.8% *p*-Nitranilin. — Abgewogen 0.430 g; zugefügt *o*-Nitranilin 0.773 g. Beim Anfangs-Erst.-Punkt kristallisierte *p*-Nitranilin aus. 2. Erst.-Punkt 56.3°, woraus *o*:*m* = 99.5:0.5. Da in den 0.430 g 0.296 g *p*-Nitranilin anwesend sind, also 0.134 g *o* + *m*, macht dies mit den 0.773 g in Summa 0.907 g. 0.5% hiervon ist 0.005 g oder 1.2% Fremdstoffe, als *meta* berechnet im ursprünglichen Nitrierungsprodukt.

Nitrierung von Diacetanilid.

5 g reines Diacetanilid (Schmp. 38°) wurde in kleinen Anteilen in 50 ccm reelle Salpetersäure gebracht, welche auf -20° bis -25° gehalten wurde. Der Versuch dauerte 30 Minuten. Wenige Minuten später wurde auf Eis gegossen, wobei anfänglich kein Niederschlag entstand im Gegensatz zu dem, was man bei der Nitrierung von Acetanilid selbst beobachtet. Nach 5 Stunden wurde der einstweilen gebildete Niederschlag A abfiltriert, das Filtrat mit Chloroform ausgeschüttelt, dieses Lösungsmittel verjagt und der Rückstand B, sowie A gesondert, zunächst qualitativ, untersucht.

Der Niederschlag A wurde mit Benzol ausgekocht, wobei reines *p*-Nitracetanilid vom Schmp. 210—211° zurückblieb. Die benzolische Lösung wurde nach Abkühlung mit ihrem doppelten Volum Ligroin (Sdp. 80—100°) vermischt, wodurch noch ein wenig *p*-Nitracetanilid ausfiel. Die Lösung wurde nun abdestilliert und der Rückstand mit einer 1-prozentigen Lauge verseift, welche zuvor mit den drei Nitranilinen und mit Dinitranilin gesättigt war. Es bildete sich ein feines, gelbes Pulver, welches bei 180° schmolz. Dies war 2.4-Dinitranilin, wie noch durch die Mischprobe bestätigt wurde.

Der Rückstand B wurde mit Ligroin, und zwar mit 100 ccm für 0.3 g Substanz, ausgekocht. Es blieb hierbei ein Rückstand C, welcher vereinigt wurde mit den Krystallen, die sich beim Erkalten des Ligroins ausschieden. Diese Mischung, aus Benzol umkrystallisiert, gab Krystalle, welche bei 150—152° schmolzen und, auch nach dem Resultat der Mischprobe, aus *m*-Nitracetanilid bestanden.

Die Ligroinlösung wurde verdampft und der Rückstand mit obiger Lauge verseift. Die klare Flüssigkeit wurde von ein wenig Harz abgesehen und gab beim Abkühlen Krystalle vom Schmp. 67°, welche, gemischt mit einer gleichen Menge *o*-Nitranilin, bei 68° schmolzen, also aus dieser Verbindung bestanden. Qualitativ waren deshalb im Nitrierungsprodukt die drei Nitraniline sowie Dinitranilin nachgewiesen. Für die quantitative Analyse siehe untenstehende Tabelle.

Um die Bildung von Dinitranilin zu verhindern, haben wir Diacetanilid mit einer verdünnteren Salpetersäure oder in schwefelsaurer Lösung nitriert. Mit einer Salpetersäure von 90% wurden noch einige Prozente Dinitranilin erhalten, während die Nitrierung mit 80-prozentiger Säure ein Produkt gab, dessen Zusammensetzung mit dem Nitrierungsprodukt von Acetanilid übereinstimmte, das mit derselben Säure erhalten war. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß bereits vor der Nitrierung eine Zersetzung des Diacetanilids in Essigsäure und Acetanilid stattgefunden hat. Beim Ausgießen der Säure in Wasser bildete sich auch sofort ein Niederschlag, ebenso wie bei der Nitrierung von Acetanilid.

Die Nitrierung in schwefelsaurer Lösung wurde auf zwei Weisen ausgeführt. Erstens wurde Diacetanilid in Schwefelsäure gelöst und hierzu die berechnete Menge Salpetersäure gefügt. Jedoch wurde hierbei, nach der Zusammensetzung des Nitrierungsproduktes zu urteilen, das Diacetanilid zuvor in Acetanilid umgewandelt (Versuch 25). Zweitens wurde Diacetanilid in ein Gemisch von Schwefelsäure und der berechneten Menge Salpetersäure eingetragen. Dieser Versuch lieferte das interessante Resultat, daß hierbei ziemlich viel *m*-Nitroprodukt entstand (Versuch 26). Letzteres kann nicht durch vorhergehende partielle Bildung von Anilin gebildet sein, denn aus Versuch 25 geht hervor, daß die Schwefelsäure unter den obwaltenden Umständen nur eine Acetylgruppe aus Diacetanilid abspaltet.

Die hier mitgeteilten Nitrierungen fanden bei -20° statt.

Nr. des Versuches	Konzentration der Salpetersäure	cem HNO ₃ pro 1 g Diacetanilid	Zusammensetzung des Nitrierungsproduktes				% der theoretischen Ausbeute	Dauer der Nitrierung	Bemerkungen
			<i>ortho</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>	Dinitro			
22	100%	10	14	10	65	10.5	89	30'	
23	90 »	10	14.5	5.5	76.9	4.0	62	60'	
24	80 »	10	40.4	1.6	58.0	—	32.2	105'	
14	80 »	10	40.7	—	59.3	—	75	3 Stdn.	Nitrierung v. Acetanilid

Nitrierung in Schwefelsäure mit der berechneten Menge Salpetersäure

		H ₂ SO ₄							
25	96%	10	0.8	1.1	98.1	—	38.7	23'	} Nitrierung (v. Acetanilid
17	96 »	20	1.0	0.6	97.6	—	95.4	35'	
26	96 »	10	6.4	9.3	71.8	9.5	80.2	210'	

Analytische Belege zu den Versuchen 23—26 inkl.

Versuch 22. Abgewogen 0.377 g; zugefügt *p*-Nitranilin 1.036 g; Summa 1.413 g. Anfangs-Erst.-Punkt dieses Gemisches 141.8°, also *para*-Gehalt 91.2% oder 67% im Nitrierungsprodukt. Siehe weiter die Bemerkung bei den Versuchen 4—6.

Versuch 23. Anfangs-Erst.-Punkt 130.9° = 76.9% *p*-Nitranilin. — Substanz 0.4455 g, enthaltend 0.1029 g *o* + *m*-Nitranilin. Zugefügt 0.6750 g *o*-Nitranilin. Zweiter Erst.-Punkt 53.9°, also *o* : *m* = 95.1 : 4.9. Gesamtmenge *o* + *m* im Gemisch 0.7779 g; hiervon *ortho* 0.7399 g. Im Nitrierungsprodukt also *ortho* 0.7398—0.6750 = 0.0648 g oder 14.5%. — Substanz 0.212 g. Zugefügt 1.003 g *m*-Nitranilin; Summa 1.215 g. Erster Erst.-Punkt 102.9° = 83.5% *m*-Nitranilin im Gemisch oder 1.0146 g. Im Nitrierungsprodukt also 1.0146—1.003 = 0.0116 g oder 5.5%. — Da die Summe dieser Prozentzahlen noch ca. 3% unterhalb 100 ist, wurde noch eine Bestimmung von Dinitranilin gemacht. Abgewogen 0.1945 g; zugefügt Dinitranilin 0.9045 g; Summa 1.1890 g. Anfangs-Erst.-Punkt 164.0° = 84.3% Dinitranilin oder 1.0023 g. Im Nitrierungsprodukt also 1.0023—0.9945 = 0.0078 g oder 4.0%.

Versuch 24. Die geringe Ausbeute bei diesem Versuch ist unvollständiger Nitrierung, nicht Harzbildung zuzuschreiben. Nach der Verseifung bleibt das Anilin beim Umkrystallisieren in der Mutterlauge gelöst. Anfangs-Erst.-Punkt 113.5° = 58.0% *p*-Nitranilin. — Abgewogen 0.7125 g, wovon *o* + *m* = 0.2995 g. Zugefügt *ortho* 0.7125 g. Zweiter Erst.-Punkt 56.0°; also *m* : *o* = 1.1 : 98.9. *Meta* in 0.2995 + 0.7125 = 1.0120 g, 0.0111 g oder 1.6% im Nitrierungsprodukt. Unter *meta* werden wieder Fremdstoffe, berechnet als *m*-Nitranilin, verstanden.

Versuch 25. Anfangs-Erst.-Punkt 146.9—147.0° = 98.1% *p*-Nitranilin. — Abgewogen 0.655 g Substanz; zugefügt 0.9670 g *m*-Nitranilin; zweiter Erst.-Punkt 89.7°, also *o* : *m* = 0.5 : 99.5. *Ortho*-Nitranilin im Nitrierungsprodukt 0.8%.

Versuch 26. Anfangs-Erst.-Punkt 126.2° = 71.8% *p*-Nitranilin. — Abgewogen 0.214 g; zugefügt *meta* 1.015 g; Summa 1.229 g. Anfangs-Erst.-Punkt 105.3° = 84.2% *meta* im Gemisch oder 9.3% im Nitrierungsprodukt. — Abgewogen 0.2105 g; zugefügt 0.9720 g Dinitranilin; Summa 1.1825 g. Anfangs-Erst.-Punkt 163.6° = 83.9% Dinitranilin im Gemisch oder 9.5% im Nitrierungsprodukt. — Abgewogen 0.4175 g; zugefügt 0.5970 g *ortho*. Zweiter Erst.-Punkt 48.5°, also *m* : *o* = 13.0 : 87.0 im Gemisch. Hieraus folgt: *ortho* im Nitrierungsprodukt 0.0248 g oder 5.9%. — Bei diesen Bestimmungen ist angenommen, daß Dinitranilin dieselbe Schmelzpunktserniedrigung verursacht, wie ein gleiches Gewicht Mononitranilin. Offenbar ist dies nicht so, weil das Molekulargewicht des Dinitranilins größer ist als dasjenige des Mononitranilins, die Erniedrigung, welche erstere Substanz verursacht, also geringer ist, als ein gleiches Gewicht von letzterer. Die hier gefundenen Prozentzahlen (außer für Dinitranilin) sind also etwas zu hoch. Da ihre Summe ohnehin nur 96.5 anstatt 100 ist, wurde auch noch eine Bestimmung des *ortho*-Gehaltes nach der Methode Valetton ausgeführt. Abgewogen 0.180 g; zugefügt

o-Nitranilin 1.008 g. Anfangs-Erst.-Punkt des Gemisches $58.6^\circ = 85.9\%$ *ortho* im Gemisch oder 6.9% im Nitrierungsprodukt. Das Mittel dieser beiden *ortho*-Bestimmungen ist in die Tabelle aufgenommen. Das Defizit ist mutmaßlich durch unverseiftes Produkt zu erklären.

Nitrierung von Benzanilid.

Das hierzu angewandte Benzanilid war durch Destillation im Vakuum gereinigt; es war dann vollkommen weiß und schmolz bei 164° . Das Aufarbeiten der Nitrierungsprodukte mußte hier in anderer Weise als bei Form- und Acetanilid stattfinden. Erstens stellte sich heraus, daß nach dem Ausgießen in Wasser und dem Abfiltrieren des Niederschlages die saure, wäßrige Flüssigkeit an Chloroform nichts abgab, so daß man mit dem Sammeln und Aufarbeiten des Niederschlages beginnen konnte. Weiter ergab sich, daß die Nitrobenzanilide nicht glatt durch wäßrige, einprozentige Lauge zu verseifen waren, dagegen wohl durch eine Lösung, bestehend aus 24 g Natriumhydroxyd (mit Alkohol gereinigt), 100 ccm Wasser und 400 ccm Alkohol (96%). Auf das Nitrierungsprodukt aus 5 g Benzanilid wurden 500 ccm dieser Lauge angewandt. Die Erwärmung wurde auf dem Wasserbad so lange fortgesetzt, bis die Flüssigkeit zu sieden anfang; danach ließ man dieselbe sich abkühlen, und erst nach 2×24 Stunden wurden die Nitraniline mittels Chloroform der alkalischen Flüssigkeit entzogen. Diese Methode wurde zuvor an einem Gemisch aus gleichen Teilen der drei Nitrobenzanilide erprobt. Es wurden 99% der theoretischen Menge an Nitranilinen erhalten, und das Gemisch, nach der Methode Valetton bestimmt, hatte die folgende Zusammensetzung:

	Gefunden	Wirkliche Zusammensetzung
<i>ortho</i> -Nitranilin	32.4 %	$33\frac{1}{3}\%$
<i>meta</i> - »	33.7 »	$33\frac{1}{3}\%$ »
<i>para</i> - »	33.2 »	$33\frac{1}{3}\%$ »

Nach der Verseifung der Nitrobenzanilide wurde weiter, ganz wie bei Formanilid beschrieben, behandelt. Untenstehende Tabelle gibt die erhaltenen Resultate.

Nr. des Versuches	Temperatur	ccm Salpetersäure pro 1 g Anilid	Konzentration der Säure %	Zusammensetzung des Reaktionsproduktes			% der theoretischen Ausbeute	Dauer der Nitrierung
				<i>ortho</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>		
27	0°	10	80	41	—	58.5	94	1 Std.
28	-20°	10	80	41.1	1.5	57.4	92.9	3 Stdn.
29	-20°	10	90	.19	—	80	92	25'

Auch hier gab die Nitrierung mit reeller Salpetersäure bei -25° wieder hauptsächlich Dinitrobenzanilid, aus dem sich bei der Verseifung Dinitranilin-(2.4) bildete.

Die Nitrierungen in schwefelsaurer Lösung bei der Temperatur -20° ergaben folgendes Resultat:

Nr. des Versuches	ccm H_2SO_4 (96%) auf 1 g Anilid	Zusammensetzung des Nitrierungsproduktes			% der theoretischen Ausbeute	Dauer der Nitrierung
		<i>ortho</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>		
30	5	—	2.9	97.1	90	25'
31	20	1.9	0.7	97.4	93.3	25'

Analytische Belege zu den Versuchen 27—31 inkl.

Versuch 27. Abgewogen 0.276 g; zugefügt 1.137 g *p*-Nitranilin; Summe 1.413 g. Anfangs-Erst.-Punkt dieses Gemisches $142.3^{\circ} = 91.9\%$ *p*-Verbindung oder 58.5% im Nitrierungsprodukt.

Versuch 28. Anfangs-Erst.-Punkt $112.8^{\circ} = 57.4\%$ *p*-Nitranilin. — Abgewogen 0.8790 g, zugefügt 0.7970 g *o*-Nitranilin; zweiter Erst.-Punkt dieses Gemisches 56.0° , also *o*:*m* = 98.9:1.1. Dasselbe (und natürlich auch das Nitrierungsprodukt) enthält daher 0.0129 g Fremdstoffe oder *m*-Nitranilin = 1.5%.

Versuch 29. Abgewogen 0.367 g; zugefügt 1.041 g *p*-Nitranilin; Summe 1.408 g. Anfangs-Erst.-Punkt dieses Gemisches $144.4^{\circ} = 94.9\%$ *p*-Verbindung oder 80% im Nitrierungsprodukt.

Versuch 30. Anfangs-Erst.-Punkt $146.2^{\circ} = 97.1\%$ *p*-Nitranilin. — Abgewogen 0.3180 g; zugefügt 0.7500 g *o*-Nitranilin; zweiter Erst.-Punkt 55.9° , also *o*:*m* = 98.7:1.3, woraus *m*-Nitranilin (Fremdstoffe) 2.9%.

Versuch 31. Anfangs-Erst.-Punkt $141.9-142.0^{\circ} = 91.2\%$ *p*-Nitranilin. — Abgewogen 0.385 g; zugefügt *o*-Nitranilin 0.797 g; zweiter Erst.-Punkt 54.8° , also *o*:*m* = 96.7:3.3 in diesem Gemisch, woraus *ortho* 1.8%. — Abgewogen 0.505 g; zugefügt 0.507 g *m*-Nitranilin. Zweiter Erst.-Punkt dieses Gemisches 87.0° , also *o*:*m* = 7.5:92.5, woraus *m*-Nitranilin 0.6%. Es fehlen jetzt noch etwa 6.5% von den 100. Dies wird bedingt durch die Gegenwart von unverseiftem Anilid, nicht durch Dinitranilin, wie aus folgender Bestimmung hervorgeht: Abgewogen 0.204 g; zugefügt Dinitranilin 0.999 g. Summa 1.203 g. Anfangs-Erst.-Punkt $163.0^{\circ} = 83.3\%$ Dinitranilin oder 1.002 g, d. h. sehr nahe der Menge, welche zugefügt war. — Rechnet man die Prozentzahlen auf ihre Summe = 100 um, so bekommt man 97.4% *p*-, 1.9% *o*- und 0.7% *m*-Nitranilin. Durch den geringen Gehalt der beiden letzteren konnten dies auch Fremdstoffe sein. — Vergleiche die Bemerkung zu Versuch 26.

Nitrierung durch Wasserentziehung aus Anilin-nitrat.

Bamberger und Hoff¹⁾ haben Anilinnitrat in Essigsäureanhydrid gebracht und dadurch *o*- und *p*-Nitranilin erhalten. Wir

¹⁾ B. 28, 399 [1895]; A. 311, 101 [1899].

haben diesen Versuch unter etwas abgeänderten Bedingungen wiederholt und quantitativ die relative Menge der gebildeten Nitraniline bestimmt.

4 g Anilinnitrat wurden in 40 ccm frisch destilliertes Essigsäureanhydrid gebracht, welches auf 0° gehalten und kräftig mechanisch durchgerührt wurde. Nach 2½ Stdn. war alles gelöst, und eine klare, dunkelbraune Flüssigkeit hatte sich gebildet. Dieselbe wurde auf 400 g Eis ausgegossen. Nach 24 Stdn. wurde mit Soda neutralisiert, wobei sich gelbe Flocken abschieden, und mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Rückstand, nach Verdampfung des Chloroforms erhalten, bestand teilweise aus Acetverbindungen (Acetanilid) und wurde deshalb mit der auf S. 719 erwähnten alkoholischen Lauge behandelt. Nach 24 Stdn. wurde wieder mit Chloroform extrahiert und das darin Gelöste weiter behandelt, wie auf S. 719—720 angegeben ist.

Das Gewicht an Nitranilinen betrug nur 29.7% der Theorie, was nur unvollständiger Nitrierung, nicht aber Harzbildung zuzuschreiben ist. Die Zusammensetzung des Produktes war:

Versuch 32: 82.1% *ortho*-, 2.9% *meta*-, 15.0% *para*-Nitranilium, wogegen Bamberger und Hoff (die allerdings anders arbeiteten als wir) fanden, daß sich aus 10 g Anilinnitrat 3 g *o*- und 4.3 g *p*-Nitranilin gebildet hatten.

Umlagerung von Phenyl-nitramin.

Da bei der Nitrierung durch Wasserentziehung aus Anilinnitrat sehr wahrscheinlich Phenylnitramin als Zwischenprodukt entsteht, war es interessant, die Umlagerung dieser Substanz in Nitraniline auch quantitativ zu untersuchen. Bamberger¹⁾ hat diesen Prozeß auch bereits studiert.

Wir führten die Umlagerung mit einer Schwefelsäure von 74% bei -20° aus; unsere Absicht, dafür konzentrierte Schwefelsäure zu benutzen, um das Resultat direkt vergleichbar mit dem der Nitrierung in dieser Säure zu machen, scheiterte an dem Umstand, daß das Phenylnitramin sich auch bei sehr niedriger Temperatur heftig mit der konzentrierten Säure zersetzte.

5 g Phenylnitramin (Schmp. 46°) wurden in 50 ccm Schwefelsäure (von 74%) gebracht. Dies dauerte 1 Std.; die Reaktion verlief sehr ruhig. Die Flüssigkeit hatte sich intensiv blau gefärbt. Durch Ausgießen auf Eis bildete sich ein braungelber Niederschlag. Nach etwa 2 Stdn. wurde mit Soda neutralisiert, der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat mit Chloroform ausgeschüttelt. Niederschlag + Chloroform-

¹⁾ B. 26, 490 [1893].

rückstand wurden aus 1-proz. Kalilauge, gesättigt bei 12° mit den drei Nitranilinen, umkrystallisiert zur Zerstörung von event. noch vorhandenem Phenylnitramin. Weiter wurde das Produkt wie gewöhnlich aufgearbeitet. Die Ausbeute an Nitranilinen betrug 66.1% der Theorie, und die Zusammensetzung des Produktes war:

Versuch 33. 95.0% *ortho*-, 1.5% *meta*- (Fremdstoffe), 3.5% *para*-Nitranilin.

Bamberger (l. c.) fand unter etwas anderen Versuchsbedingungen 50–60% *ortho*- und 5–10% *para*-Nitranilin. Es entsteht also, sowohl bei der Wasserentziehung aus Anilinnitrat als bei der Umlagerung von Phenylnitramin weitaus als Hauptprodukt *ortho*-Nitranilin.

Analytische Belege zu den Versuchen 32 und 33.

Versuch 32. Abgewogen 0.730 g; zugefügt *o*-Nitranilin 0.991 g; Summe 1.721 g. Anfangs-Erst.-Punkt dieses Gemisches 63.6° = 92.4% *o*-Nitranilin im Gemisch oder 82.1% im Nitrierungsprodukt. — Es wurde soviel *p*-Nitranilin zum Nitrierungsprodukt zugefügt, daß dies 25–30% betrug, also *p*-Nitranilin beim Anfangs-Erst.-Punkt auskrystallisierte. Zweiter Erst.-Punkt 55.9°, also *o*:*m* = 98.7:1.3, woraus *meta* (Fremdstoffe) 2.9%.

Versuch 33. Anfangs-Erst.-Punkt 65.6° = 95.0% *ortho*-Nitranilin, denn dieses krystallisierte aus. — Abgewogen 0.8335 g; zugefügt *p*-Nitranilin 0.3650 g; Summe 1.1985 g. Zweiter Erst.-Punkt 55.4°, also *o*:*m* = 97.8:2.2, woraus *meta* (Fremdstoffe) 1.5%.

Besprechung der Resultate.

Auf Grund der Daten, welche sich in der chemischen Literatur vorfinden, habe ich in meinem Werke über »Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern«¹⁾ mich an die Erklärungen angeschlossen, welche von Blanksma und von Bamberger betreffend den Mechanismus der Nitrierung von Anilin und seinen Derivaten gegeben worden sind. Ich nahm an, daß die direkte Nitrierung (also direkter Ersatz von H des Benzols durch NO₂) von Anilinsulfat nur zum *meta*-Nitroprodukt führt, die indirekte Nitrierung dagegen (d. h. unter intermediärer Bildung von Phenylnitramin verlaufend) zu *para*- und *ortho*-Derivaten.

Die oben beschriebenen Versuche beweisen aber, daß diese Hypothese nicht richtig sein kann. Denn bei der Nitrierung von Anilin in Schwefelsäure, wobei ohne Zweifel das Anilin als Sulfat nitriert wird, bildet sich neben *meta*- auch eine ansehnliche Menge *para*-Nitranilin und nur sehr untergeordnete Mengen des *ortho*-Isomeren.

¹⁾ S. 139 und 142.

Da nun andererseits sowohl durch Wasserentziehung aus Anilinnitrat, wie durch Umlagerung von Phenylnitramin fast ausschließlich *ortho*-Nitranilin entsteht, kann die indirekte Nitrierung keine Erklärung geben für die Bildung der ansehnlichen Mengen *para*-Nitranilin.

Durch die Anwendung einer anderen Hypothese, welche schon früher von mir entwickelt wurde¹⁾, ist aber nach meiner Meinung eine befriedigende Erklärung von obenstehenden Versuchen zu geben. Sie betrifft den Einfluß, welchen die Komponenten einer zusammengesetzten Gruppe auf ihr orientierendes Vermögen besitzen. Wenn man Anilin in Schwefelsäure löst, so wird die Gruppe NH_2 zu $\text{NH}_2, \text{H}_2\text{SO}_4$. Da die Sulfogruppe einen neu eintretenden Substituenten nach den *meta*-Stellen richtet²⁾, ist dies auch von H_2SO_4 , gebunden an NH_2 , zu erwarten. Von der NH_2 -Gruppe selbst ist bekannt, daß sie eine neu eintretende Gruppe ausschließlich nach der *para*-Stelle richtet³⁾. Man hat also im Komplex $\text{NH}_2, \text{H}_2\text{SO}_4$ zwei Komponenten vereinigt, welche sich in ihrer Wirkung nicht unterstützen. In einem solchen Fall hängt es von der relativen Geschwindigkeit der Substitution ab, welche Isomeren sich bilden werden. Wiewohl man nun von der Geschwindigkeit der Substitution, die durch H_2SO_4 bewirkt wird, im voraus nichts sagen kann, ist es doch wohl verständlich, daß unter dem Einfluß des Komplexes $\text{NH}_2, \text{H}_2\text{SO}_4$ sowohl *meta*- als *para*-Nitranilin entsteht. Die Bildung der geringen Mengen *ortho*-Nitranilin bei der Nitrierung in schwefelsaurer Lösung ist wahrscheinlich indirekter Nitrierung zuzuschreiben; denn die Versuche 4—6, im Vergleich mit den Versuchen 1—3, zeigen, daß die relative Menge des *ortho*-Isomeren zunimmt, wenn man die Versuchsbedingungen so wählt, daß Phenylnitramin als Zwischenprodukt entstehen kann.

Wenn man die Versuche 7, 14 und 28 mit einander vergleicht, in welchen Form-, Acet- und Benzanilid unter gleichen Umständen nitriert wurden, so bekommt man das überraschende Resultat, daß in allen drei Fällen rund 40 % *ortho*- und 60 % *para*-Nitroprodukt entstanden sind, d. h. die Art der Acylgruppe hat keinerlei Einfluß auf das Verhältnis, in welchem die Isomeren entstehen. Im Gegensatz zu der Nitrierung von Anilin entsteht hierbei keine *m*-Nitroverbindung, auch nicht, wenn in schwefelsaurer Lösung nitriert wird. Die Acylgruppen richten ein eintretendes Substituens nach der *meta*-Stelle. Jedoch ist die Geschwindigkeit der Substitution, die dadurch beeinflusst wird, nicht groß. Aus einer Untersuchung von Wegscheider und Dubrar⁴⁾ folgt, daß diese kleiner ist als für Carboxyl. Da-

¹⁾ Holleman, Die direkte Einführung usw. S. 479—480.

²⁾ Ebenda S. 74—82. ³⁾ Ebenda S. 133 u. ff.

⁴⁾ Die direkte Einführung usw. S. 469.

her kommt es, daß die Substitutionen in der *meta*-Stellung überhaupt viel langsamer als in der *para-ortho*-Stellung stattfinden¹⁾. Es folgt hieraus, daß im Komplex NH-Acyl der richtende Einfluß der NH-Gruppe sehr viel stärker als der der Acylgruppe sein wird; in der Tat geben die Acylanilide nur Substitution in der *para-ortho*-Stellung.

Auch in schwefelsaurer Lösung ist dies der Fall, weil hier keine Sulfate gebildet werden. Sind aber zwei Acylgruppen an das Stickstoffatom gebunden, wie im Diacetanilid, so tritt die Geschwindigkeit der Substitution in der *meta*-Stellung etwas mehr in den Vordergrund, und man erhält daher bei der Nitrierung einige Prozente der *meta*-Verbindung.

Auf Grund der obenstehenden Versuche muß man die Erscheinungen bei der Nitrierung von Anilin und seinen Derivaten wie folgt auffassen:

1. Bei der Nitrierung entsteht, ebenso wie bei der Einführung von Halogenen, hauptsächlich die *para*-Verbindung, daneben gewisse Mengen des *ortho*-Isomeren.

2. Zwei Umstände können hierauf ändernd einwirken: a) Die Bildung von Sulfat und die Anhäufung von Säureresten in der Gruppe NH₂, wodurch *m*-Nitroprodukt entsteht. b) Die indirekte Substitution, wodurch hauptsächlich *ortho*-Nitroverbindung entsteht. Die intermediäre Bildung von Phenylnitramin ist bei der Nitrierung mit Acetylnitrat von Pictet, sowie bei der Nitrierung nach Witt und Utermann²⁾ in Gegenwart von Essigsäureanhydrid, also unter der Einwirkung von stark wasserentziehenden Substanzen, anzunehmen, wobei wahrscheinlich genanntes Anhydrid auch einen spezifischen Einfluß ausübt.

Daß hiermit jedoch noch nicht das letzte Wort in diesen verwickelten Verhältnissen gesprochen ist, geht bereits aus den Nitrierungsversuchen der Acylanilide mit Salpetersäure verschiedener Konzentration, sowie in schwefelsaurer Lösung hervor. Bei allen drei Aniliden wächst der Gehalt an *para*-Nitroverbindung stark mit der Konzentration der Salpetersäure³⁾; in schwefelsaurer Lösung entsteht dieselbe praktisch ausschließlich.

¹⁾ Ebenda S. 464. ²⁾ B. 39, 3901 [1906].

³⁾ Dieses Resultat steht in geradem Widerspruch mit der Behauptung Körners (J. 1875, 344), daß die Menge des *o*-Nitrilanilins bei der Nitrierung von Acetanilid mit der Konzentration zunimmt. Dies erklärt sich aber aus der Arbeitsweise von Körner. Er brachte 6 g Acetanilid auf einmal in

Die vermehrte Bildung des *ortho*-Derivats bei Anwendung einer verdünnteren Säure kann nicht der gesteigerten indirekten Substitution zugeschrieben werden. Wenn dies die Ursache wäre, hätte man eher das Umgekehrte erwarten sollen.

Wir haben uns daher die Frage gestellt, ob die Konzentration der Salpetersäure hier allein maßgebend ist, und deshalb die Versuche 20 und 21 angestellt, wobei die Salpetersäure 80-prozentig, aber das Wasser ganz (Versuch 20) oder teilweise (Versuch 21) durch Eisessig ersetzt war. Da bei diesen Versuchen ganz andere Resultate als in Versuch 14 erhalten wurden (Nitrierung von Acetanilid mit 80-proz. Salpetersäure), ist es augenscheinlich, daß die Konzentration der Säure nicht allein wirkt, sondern auf das Verhältnis der Isomeren noch andere, näher zu erforschende Einflüsse einwirken.

Amsterdam, Februar 1911, Org.-chem. Lab. d. Universität.

92. O. Miller: Zur Mercerisation der Cellulose.

(Eingegangen am 27. Februar 1911.)

In meiner vor kurzem erschienenen Abhandlung »Über mercerisierte Cellulose«¹⁾ habe ich nachgewiesen, gestützt auf quantitative Mercerisationsversuche, daß die Umwandlung, welche die Cellulose bei der Mercerisation erleidet, keine Gewichtszunahme der Cellulose zur Folge hat, und dementsprechend auch von keiner Hydratation begleitet sein kann.

In dem ersten Januar-Heft dieser Berichte für das laufende Jahr hat Hr. C. F. Cross in einer gleichbetiteltten Abhandlung²⁾ die Beweiskraft meiner Versuche anzuzweifeln versucht, und zwar auf Grundlage folgender Überlegungen.

Die »gebleichte Baumwolle« stellt nach Hrn. Cross keine homogene Cellulose dar, sondern enthält in Natronlauge lösliche β -Cellulose. Die mit

20 g auf 0° oder niedrigere Temperatur abgekühlte Salpetersäure von höchstens 1.465 spez. Gewicht. Nachdem die sehr heftige Einwirkung stattgefunden hatte, goß er das Produkt auf Eis und destillierte mit Wasserdampf das *o*-Nitranilin über. Körners Säure war also stets verdünnter als 80 %_v, wodurch es wahrscheinlich wird (nach obenstehenden Versuchen), daß er trotz der heftigen Einwirkung doch keine vollständige Nitrierung erreicht hat. Auch muß hierbei der relativ geringe Überschuß an Salpetersäure, die er benutzte, in Betracht gezogen werden. So wird es verständlich, daß er mit seiner stärksten Säure mehr *o*-Nitranilin erhielt, eben weil dabei mehr Acetanilid nitriert war. Die unvollständige Nitrierung würde auch erklären, daß Körner maximal nur 15 %_v *o*-Nitranilin erhielt.

¹⁾ B. 43, 3430 [1910]. ²⁾ B. 44, 153 [1911].