

#### 45. Elisabeth Spreckels: VI. Über die Nitrierung von Benzotrìchlorid.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Halle.]

(Eingegangen am 23. Oktober 1918.)

Die Nitrierung von Benzotrìchlorid mit konz. Salpetersäure bei  $-10$  bis  $-15^{\circ}$  führt zu einem Gemisch von chlorhaltigen Nitrobenzoesäuren, aber nicht zum Nitrobenzotrìchlorid<sup>1)</sup>. Auch als eine Lösung von Benzotrìchlorid in Tetrachlorkohlenstoff tropfenweise zu einem auf  $-12^{\circ}$  abgekühlten Gemisch von Phosphorpentoxyd und konz. Salpetersäure (spez. Gew. 1.51) gegeben wurde, ließ sich nach der Zerlegung mit Eis-Äther lediglich ein Gemenge von Nitrobenzoesäuren abscheiden (Schmp. 94—119°) mit wechselndem Gehalt an Chlor (gef. 2.2, 4.3, 8.8 %).

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Vorländer habe ich nun das Benzotrìchlorid mit Stickstoffpentoxyd in Lösung von Tetrachlorkohlenstoff nitriert und erhielt so das gesuchte Nitrobenzotrìchlorid<sup>2)</sup>.

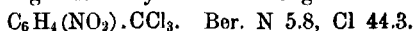
Das Stickstoffpentoxyd wurde mit einem Gemisch von Phosphorpentoxyd und konz. Salpetersäure (spez. Gew. 1.51) aus Kolben mit eingeschlifienem, knieförmig gebogenem Glasrohr entwickelt und unmittelbar unter Ausschluß von feuchter Luft in mit Eis-Kochsalz gekühlten Tetrachlorkohlenstoff geleitet. Die Gewichtszunahme ( $\frac{1}{6}$  bis  $\frac{1}{8}$  vom Gewicht des angewandten Tetrachlorkohlenstoffs) ergab die Menge des gelösten Stickstoffpentoxyds. Für die Nitrierung läßt man hierzu bei etwa  $-10^{\circ}$  reines, im Vakuum destilliertes Benzotrìchlorid in der Hälfte des  $N_2O_5$ -Gewichtes langsam zutropfen, was etwa 10 Minuten für je 20 g Benzotrìchlorid dauert. Das Reaktionsgemisch bleibt 2—2½ Stdn. in der Kältemischung stehen und wird dann durch einen lebhaften Strom sorgfältig getrockneter Luft vom Tetrachlorkohlenstoff und vom Stickstoffpentoxyd bzw. von Salpetersäure befreit (2—3 Stdn.). Die letzten Reste des Lösungsmittels und der Säure entfernt man im Vakuumexsiccator über geglühtem Kaliumcarbonat, wobei man die Flüssigkeit möglichst ausbreitet und in flache Schalen verteilt. Das so gewonnene Produkt ist ein gelbliches, klares Öl, welches schwach campherartig riecht und in der Kälte nicht erstarrt. Falls die Temperatur bei der Nitrierung zu hoch oder Wasser

<sup>1)</sup> Beilstein und Kuhlberg, A, 146, 333 [1868]; Malherbe, Diss., Halle 1905.

<sup>2)</sup> Vgl. die vorangehende Abhandlung über die Theorie des Benzols, III. Abschnitt (S. 272 dieses Heftes).

nicht völlig ferngehalten war, wird das Öl zähflüssig und auch teilweise krystallinisch durch gebildete Nitro-benzoesäuren; nach dem erhöhten Stickstoffgehalt zu urteilen, entstehen mitunter auch Dinitrobenzoesäuren. Das Öl besteht hauptsächlich aus einem Gemenge der isomeren Mononitro-benzotrichloride, dem wenig unverändertes Benzotrichlorid und etwas Säure beigemischt sind.

Das ölige Nitro-benzotrichlorid-Gemenge ist so beständig gegen Wasser und kalte, stark verdünnte Sodalösung, daß man es in Ätherlösung mit Wasser und Sodalösung waschen und von der Säure befreien kann. Die Menge der in dem Rohprodukt enthaltenen Nitrobenzoesäuren beträgt bei regelrechtem Gang der Nitrierung nur 1 bis 2%. Auch die Menge des unveränderten Benzotrichlorids ist nicht beträchtlich. Man kann das ölige Gemenge davon durch Vakuumdestillation befreien, bringt es aber dadurch teilweise zur Zersetzung. Die Hauptmenge (12.5 g von 15 g öligem Gemenge) siedet bei 150—153° unter 18 mm Druck, Badtemperatur 180°; dann destilliert bei ansteigender Badtemperatur (bis 225°) 0.7 g Öl über und 1,5 g bleiben als brauner, harziger Rückstand. Beim Abkühlen in einer Kohlendioxyd-Äther-Kältemischung wird das Öl in eine harte, glasartige Masse verwandelt. Durch Destillation gelingt es nicht, aus dem öligen Gemenge ein einheitliches Nitro-benzotrichlorid abzuscheiden; die im Vakuum destillierte Hauptmenge des Öls enthält noch die drei isomeren Chloride, was durch Spaltung mit Barytwasser nachgewiesen wurde.



1. im Vakuum gewichtskonstant:

Gef. N 6.4, 6.3, 5.0, 5.8, Cl<sup>1)</sup> 42.7, 43.2, 45.0, 45.1, 44.6.

2. mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet:

Gef. N 6.2, 6.1, Cl<sup>1)</sup> 44.2, 43.6.

3. im Vakuum destilliert:

Gef. N 5.1, 5.2, Cl<sup>1)</sup> 42.7, 43.3.

Das Nitro-benzotrichlorid-Gemenge gibt beim Erhitzen mit Dimethylanilin oder mit Diphenylamin und Chlorzink gelbgrüne Farbstoffe. Bei der Probe mit Diphenylamin und kalter konz. Schwefelsäure auf freie Salpetersäure stellte sich heraus, daß die Nitrobenzoesäuren, wenn auch viel langsamer als  $\text{HNO}_3$ , Färbungen mit dem Reagens geben, am raschesten die *o*-Nitrobenzoesäure (nach 1 Stde. violettrot, dann blaviolette Lösung). Das nitrierte Trichlorid gab nach dem Waschen und Destillieren allmählich grüne oder violette Färbungen mit Diphenylamin-Schwefelsäure; Benzotrichlorid selbst gibt keine Färbung.

<sup>1)</sup> Cl-Bestimmung durch Zerlegung mit kochender Sodalösung und Titrieren mit Silbernitrat.

Gegen kaltes Wasser ist das Nitro-trichlorid ziemlich beständig; nach 60-tägigem Stehen wurde von 0.5 g mit 100 ccm Wasser nur  $\frac{1}{32}$ , vom Benzotrichlorid unter den gleichen Bedingungen bei Zimmertemperatur  $\frac{1}{4}$  zersetzt. Auch gegen Ammoniak und gegen kochenden Alkohol ist das Nitrotrichlorid sehr widerstandsfähig.

Löst man das Nitro-trichlorid in kalter konz. Salpetersäure und gießt die Lösung nach einigen Minuten auf Eis, so erweist sich das Nitro-trichlorid als nahezu unzersetz; gef. 40.3% Cl. Wenn bei der Nitrierung von Benzotrichlorid mit Salpetersäure direkt nitrierte Benzoesäuren hervorgehen, so liegt dies weniger an der Zersetzlichkeit der Nitro-benzotrichloride als Zwischenprodukte, als an der Geschwindigkeit der Zersetzung des Benzotrichlorids zu Benzoesäure. Diese Zersetzung zu Benzoesäure verläuft rascher als die Nitrierung des Benzotrichlorids, so daß unter gewöhnlichen Bedingungen lediglich Benzoesäure zur Nitrierung und Abscheidung kommt.

Beim Kochen mit Alkalien bildet sich weder Chloroform noch Ameisensäure; doch Spuren von Nitro-phenolen sind vielleicht am Farbumschlag mit Säuren und Alkalien zu erkennen.

Von Bedeutung war die Untersuchung und Trennung der bei der Spaltung des Nitro-benzotrichlorid-Gemenges durch Kochen mit Alkalien oder durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure entstehenden isomeren Nitro-benzoesäuren. Infolge der starken Färbung und Verunreinigung dieser Säuren konnten die Bestimmungsverfahren von Holleman<sup>1)</sup> leider nicht angewendet werden. Ich mußte mich auf die von Grieß<sup>2)</sup>, Widmann<sup>3)</sup> u. a. ausgearbeitete Trennung mittels der Bariumsalze der Nitro-benzoesäuren beschränken. Diese Trennung wurde 5-mal mit Produkten verschiedener Nitrierung und Spaltung durchgeführt und ergab stets *m*-Nitro-benzotrichlorid als das der Menge nach vorherrschende Hauptprodukt. Daneben tritt *p*-Nitro-benzotrichlorid hervor; das Verhältnis der Mengen von *para*- und *meta*-Derivat wurde gefunden 1 : 3.8 (Spaltung des Nitro-trichlorids durch Kochen mit Sodalösung); 1 : 5.0 (Spaltung durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 60–80°); 1 : 3.3 (Spaltung mit Schwefelsäure); 1 : 4.7 und 1 : 5.4 (Spaltung durch Kochen mit überschüssigem Barytwasser). Somit liefert Benzotrichlorid bei der Nitrierung mehr *para*-Derivat als Benzoesäure, bei welcher das Verhältnis *para* zu *meta* nach Holleman<sup>4)</sup> 1 : 140 (bei –30°) und 1 : 62 (bei 0°) beträgt.

<sup>1)</sup> Holleman, Einführung von Substituenten in den Benzolkern (Leipzig, Veit & Co.), S. 20 u. 118 [1910].

<sup>2)</sup> B. 8, 526 [1875]; 10, 1871 [1877].    <sup>3)</sup> A. 193, 202 [1878].

<sup>4)</sup> a. a. O., S. 124.

Die letztere Bestimmung mit Barytwasser ist die zuverlässigste; sie wurde mit 40.7 g Nitro-benzotrichlorid-Gemenge durchgeführt und ergab 74.8 % *meta*-Säure und 13.9 % *para*-Säure. Die *m*-Nitrobenzoesäure war frei von Chlor und erreichte nach mehrmaliger Krystallisation des schwerlöslichen Bariums Salzes und der freien Säure aus Wasser den Schmp. 140—141°. (Ber. N 8.4; Äquiv.-Gew. 167; gef. 8.1, 166; Ba-Salz, bei 120—130° getrocknet, gef. Ba 29.9, 29.2, ber. 29.3). Die *p*-Nitrobenzoesäure ließ sich durch Waschen mit Chloroform und durch Krystallisation aus kochendem Wasser leicht rein darstellen; Schmp. 237° (gef. N 8 2 %; Äquiv.-Gew. 162, 167).

Zur Identifizierung wurde die *p*-Nitrobenzoesäure mit Zinnchlorür und Salzsäure reduziert, die Lösung mit H<sub>2</sub>S entzint und zur Trockne eingedampft; beim Schütteln der wäßrigen, mit Natriumacetat versetzten Lösung des Rückstandes mit Anisaldehyd scheidet sich Anisal-*p*-amino-benzoesäure<sup>1)</sup> in weißen Flocken aus (Schmp. etwa 196° nach Krystallisation aus Alkohol; enantiotrop-krystallinisch-flüssig, die entsprechende *ortho* Verbindung schmilzt bei 145°, die *meta*-Verbindung bei 154°; letztere beide sind nicht krystallinisch-flüssig).

Aus dem Rückstand der Chloroformlösung (vom Waschen der *p*-Nitrosäure) sublimierte beim Erwärmen in sehr kleinen Mengen Benzoesäure, Schmp. 120°. Die Menge der *o*-Nitrobenzoesäure ergibt sich nur annähernd aus der für *meta*- und *para*-Säure gefundenen Zahlen; mit Sicherheit nachgewiesen wurde die *ortho*-Säure durch Überführung in Anthranilsäure, Phenyl-glycin-*o* carbonsäure und Indigo.

Bei der Umschau nach anderen Trennungsv erfahren für die drei Nitrobenzoesäuren fand ich, daß die Angabe von Wilbrand und Beilstein<sup>2)</sup>, *p*-Nitrobenzoesäure werde im Gegensatz zu ihren Isomeren von Zink und Salzsäure »nicht« reduziert, in dieser Form kaum zutrifft. Die *para*-Säure wird nur wegen ihrer geringen Löslichkeit langsamer reduziert als die beiden anderen Säuren.

Durch Chlorierung von Benzotrichlorid erhielten Beilstein und Kuhlberg<sup>3)</sup> ein Öl, das bei der Zersetzung durch Alkalien *p*-Chlorbenzoesäure gab. Man kann jedoch daraus nicht den Schluß ziehen, daß der Rest .CCl<sub>3</sub> das Chlor überwiegend nach der *para*-Stellung lenkt. Beilstein und Kuhlberg deuten bereits an, wie verwickelt die Chlorierung verläuft. Ich habe dreimal je 300 g Benzotrichlorid bei Zusatz von 1 g Jod anfangs unter Kühlung mit Eis, dann bei Zimmertemperatur mit Chlorgas gesättigt, bis die Gewichtszunahme 1<sup>1</sup>/<sub>10</sub>, 1<sup>1</sup>/<sub>5</sub> bzw. 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> des theoretischen Wertes betrug. Bei der Destillation im Vakuum stellte sich Folgendes heraus: Ein großer

<sup>1)</sup> P. Hansen, Diss., Halle 1907.

<sup>2)</sup> A. 128, 267 [1863].

<sup>3)</sup> A. 150, 295 [1869].

Teil des Benzotrichlorids bleibt unverändert und geht bei der Destillation im Gemenge mit Monochlor-benzotrichloriden über (193 g, Sdp. 105—115°, 17—20mm); es folgt ein Gemenge öligler isomerer Monochlor-benzotrichloride (56 g, Sdp. 122—140°, 15 mm), aus deren Spaltung mit Alkalien einstweilen nicht zu ersehen ist, welches der drei Isomeren überwiegt; die Schmelzpunkte der Chlor-benzoesäuren sind äußerst unscharf und schwankend; dann werden mit ansteigender Temperatur die Destillate dickflüssig und beim Stehen teilweise krystallinisch (74 g, Sdp. 170—200°, 18—22 mm, Rückstand 4 g). Die Analysen dieser zähflüssigen Öle deuten auf ein Gemenge von Dichlor-benzotrichloriden hin. Die genauere Untersuchung und Trennung begegnet ziemlichen Schwierigkeiten. Aus den Versuchen läßt sich entnehmen, daß eine einheitliche Lenkung des Chlors beim Benzotrichlorid wahrscheinlich ebenso wenig erfolgt wie bei der Benzoesäure.

#### 46. D. F. du Toit Malherbe: VII. Nitrierung des Tertiärbutylbenzols.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle.]

(Eingegangen am 23. Oktober 1918.)

Senkowski<sup>1)</sup> hat aus Tertiärbutyl-benzol zwei Mononitroderivate erhalten, ein bei 247—248° unter gewöhnlichem Druck siedendes Öl und eine bei 30° schmelzende, bei 274—275° siedende Verbindung. Baur<sup>2)</sup> erwähnt dagegen nur ein Öl. Die Stellung der Nitrogruppe ist unbekannt, doch wird nach Analogie der Nitro-toluole angenommen, daß das niedriger siedende Öl die *ortho*-Verbindung und das krystallisierende Produkt die *para*-Verbindung sei. Auf Anregung von Hrn. Prof. Vorländer habe ich versucht, die Konstitution des Mononitro-tertiärbutylbenzols zu ermitteln, um den Rest  $\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_3$  mit  $\cdot\text{CCl}_3$ ,  $\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  und  $\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{X}$  bezüglich der Lenkung der Nitrogruppe vergleichen zu können<sup>3)</sup>.

Meine Ergebnisse weichen von denen Senkowskis wesentlich ab: Ich erhielt als Hauptprodukt nur eine Mononitroverbindung, ein Öl, das im Eis-Kochsalz-Kältegemisch nicht krystallisiert und bei 142—143° unter 17 mm Druck unzersetzt, bei 265—267° (757 mm Druck) unter geringer Zersetzung siedet. Dieses wurde als *p*-Nitro-

<sup>1)</sup> B. 23, 2414 [1890].

<sup>2)</sup> B. 27, 1610 [1894].

<sup>3)</sup> Vergl. die vorangehende Abhandlung über die Theorie des Benzols. III. Abschnitt (S. 272 dieses Heftes).