

317. Stig Veibel: Studien über den Nitrierungsprozeß, III. Mittel.: Nitrierung von *o*- und *m*-Kresol.

(Eingegangen am 12. Juli 1930.)

In der II. Mitteilung¹⁾ wurde über die Nitrierung von Phenol berichtet. In dieser Mitteilung soll das Ergebnis einiger Nitrierungs-Versuche an *o*- und *m*-Kresol mitgeteilt werden. Die Nitrierung von *p*-Kresol ist in diesem Zusammenhang wenig interessant, weil dort nur zur Hydroxylgruppe *o*-ständige Wasserstoffatome in Frage kommen. Die Versuchs-Methodik und die Analysen-Methode waren genau, wie bei den Phenol-Versuchen beschrieben; eine Beschreibung ist deshalb hier entbehrlich.

Nitrierung von *o*-Kresol.

In 200 g *o*-Kresol wurden 11 g Wasser gelöst. Die Lösung war homogen und erstarrte nicht bei gewöhnlicher Temperatur. Die Zutropf-Pipette faßte 5.346 g dieser Lösung, entsprechend 5.078 g oder 470×10^{-4} Mol. *o*-Kresol.

Bei der Titration des 5-Nitro-2-oxy-1-methyl-benzols (des 4-Nitro-*o*-kresols) mit Brom ist, wenn der Brom-Überschuß 3–10 ccm 0.1-n. Thiosulfat entspricht, keine Korrektur anzubringen. Tabelle I gibt die Kontroll-Versuche an, die Zusammensetzung der Kontroll-Lösung war die folgende:

In einem 500-ccm-Meßkolben wurden 1.039 g 4-Nitro-*o*-kresol unter Zusatz von 22 ccm 10-n. NaOH, 62.5 ccm 4-n. HNO₃ und 3 ccm Eisessig in Wasser gelöst. Die Lösung ist schwach sauer; 50 ccm enthalten 0.000678 Mol. 4-Nitro-*o*-kresol und verbrauchen theoretisch eine Brom-Menge, die 13.84 ccm 0.0980-n. Thiosulfat entspricht.

Tabelle I. Kontroll-Titrationen (Thiosulfat 0.0980-n.).

Bromlösung ... ccm	15.00	16.52	18.02	20.00	21.70	23.50
~ Thiosulfat .. „	17.30	19.04	20.77	23.06	25.02	27.10
Zurücktitriert .. „	3.45	5.28	6.87	9.06	11.00	13.00
Verbrauch „	13.85	13.76	13.90	14.00	14.02	14.10
Berechnet „	13.84	13.84	13.84	13.84	13.84	13.84
Korrektion ... „	—0.01	—0.08	—0.06	—0.16	—0.18	—0.26

Auf eine Bestimmung von noch nicht nitriertem Kresol mußte verzichtet werden, da die Titration von 6-Nitro-*o*-kresol mit Brom mit zu großen Fehlern behaftet ist, mindestens wenn auch noch nicht nitriertes Kresol zugegen ist.

Das Resultat der Nitrierungs-Versuche ist in Tabelle II angegeben. Die Versuche sind als Doppel-Versuche ausgeführt worden, Reihe 1 bzw. Reihe 2. Wie bei den Phenol-Versuchen ist die Ausbeute des Kondensationsproduktes in „Mol.“ angegeben, und zwar unter der Annahme eines „Molekulargewichts“ 227, einem Dimethyl-indophenol entsprechend. Eine Analyse des Kondensationsproduktes gab nämlich das folgende Resultat:

N-Bestimmung nach Kjeldahl: 0.2011, 0.4139 g Subst. verbrauchten 8.00, 16.49 ccm 0.1000-n. HCl. — Gef. N 5.55, 5.51.

Verbrennungsanalysen: 0.1052, 0.1088 g Subst.: 0.2377, 0.2469 g CO₂, 0.0350, 0.0365 g H₂O. — Gef. C 61.60, 61.87, H 3.70, 3.73. Die Zusammensetzung ist also C 61.7, H 3.7, N 5.5 und O 29.1 oder C_{12.9}H_{2.3}NO_{4.5}, während bei Phenol C_{10.5}H_{7.0}NO_{5.0} gefunden wurde. Der N-Wert gibt hier 253 für das Gewicht, das ein N-Atom enthält. Bei Phenol wurde 225 gefunden. Die Differenz ist 28 oder 2CH₃-Gruppen, der Differenz zwischen C_{12.9}H_{2.3} und C_{10.5}H_{7.0} recht gut entsprechend.

¹⁾ B. 63, 1582 [1930].

Tabelle II. Nitrierung von *o*-Kresol bei 25°.Alle Zahlen bedeuten Mol $\times 10^{-4}$. Theoretische Ausbeute 470.

HNO ₃	HNO ₂	Zeit	6-Nitro		4-Nitro			Kondensat.		Zu- sammen		
			1	2	1	2	1	2				
1-n.	0.001-n.	1/2 Stde.	155	150	153	206	208	207	97	118	108	468
		3 Stdn.	218	215	217	221	223	222	29	24	27	476
	0.003-n.	1/2 Stde.	195	197	196	220	219	220	48	45	47	463
		3 Stdn.	224	225	225	224	227	226	14	20	17	468
Mittel										469		
1.5-n.	0.001-n.	1/2 Stde.	214	218	216	215	209	212	48	37	43	471
		2 Stdn.	229	230	230	218	217	218	21	26	24	472
	0.003-n.	1/2 Stde.	222	222	222	217	217	217	24	38	31	470
		2 Stdn.	230	220	225	218	217	218	20	38	29	472
Mittel										471		
2-n.	0.001-n.	1/2 Stde.	224	222	223	215	207	211	34	37	36	470
		1 1/2 Stdn.	206	207	207	207	208	208	56	60	58	473
	0.003-n.	1/2 Stde.	212	211	212	204	208	206	43	45	44	462
		1 1/2 Stdn.	207	214	211	211	210	211	52	47	50	472
Mittel										469		
3-n.	0.001-n.	1/2 Stde.	176	186	181	200	195	198	71	72	72	451
		1 Stde.	187	187	187	195	189	192	68	76	72	451
	0.003-n.	1/2 Stde.	183	187	185	196	196	196	82	72	77	458
		1 Stde.	186	188	187	195	190	193	77	84	81	461
Mittel										455		

Noch mehr als beim Phenol scheinen hier die Resultate von den Versuchs-Bedingungen abzuhängen. Es ist aber auch hier mehr Kondensationsprodukt gebildet worden als beim Phenol. Es scheint, als ob die Variationen in der *o*-Reihe beim Kresol größer sind als beim Phenol, und namentlich scheint eine Variation der Ausbeute sowohl vom 6- als vom 4-Nitro-*o*-kresol mit der Zutropf-Dauer recht deutlich zu sein. Da die Versuchs-Bedingungen, abgesehen von der Zutropf-Dauer, ganz unverändert sind, scheint es möglich zu sein, durch das Verhältnis zwischen den Variationen mit der Zutropf-Dauer in der 6- und in der 4-Reihe auch einige Auskünfte über das Maß zu erhalten, in welchem das Kondensationsprodukt auf dem Wege dazu war, 6- oder 4-Nitro-*o*-kresol zu bilden.

In Tabelle III ist eine Vergleichung der Variationen bzgl. 6-Nitro-*o*-kresol, 4-Nitro-*o*-kresol und Kondensationsprodukt vorgenommen. Man sieht, daß anfangs das Kondensationsprodukt um dieselbe Menge abnimmt, wie die beiden Nitro-kresole zunehmen, und daß von 2-n. HNO₃ an die Variationen ihre Vorzeichen ändern. Diese Änderung rührt wahrscheinlich von einer Nitrierung des Kondensationsproduktes her, wodurch das Gewicht desselben vergrößert wird. Eine solche Nitrierung war schon beim Phenol angedeutet (siehe Mitteilung II²⁾), scheint aber hier früher einzutreten als beim Phenol.

²⁾ B. 63, 1587 [1930].

Tabelle III.

HNO ₃	HNO ₂	Zeit	6-Nitro	4-Nitro	Kond.	$\Delta 6/\Delta 4$
1-n.	0.001-n.	1/2 Stde.	153	207	108	
		3 Stdn.	217	222	27	
			64	15	-81	4.27
1-n.	0.003-n.	1/2 Stde.	196	220	47	
		3 Stdn.	225	226	17	
			29	6	-30	4.84
1.5-n.	0.001-n.	1/2 Stde.	216	212	43	
		2 Stdn.	230	218	24	
			14	6	-19	2.34
1.5-n.	0.003-n.	1/2 Stde.	222	217	31	
		2 Stdn.	225	218	29	
			3	1	-2	3.00
2-n.	0.001-n.	1/2 Stde.	223	211	36	
		1 1/2 Stdn.	207	208	58	
			-16	-3	22	---
2-n.	0.003-n.	1/2 Stde.	212	206	44	
		1 1/2 Stdn.	211	211	50	
			-1	5	6	---
3-n.	0.001-n.	1/2 Stde.	181	198	72	
		1 Stde.	187	192	72	
			6	-6	0	---
3-n.	0.003-n.	1/2 Stde.	185	196	77	
		1 Stde.	187	193	81	
			2	-3	4	---
					Mittel	3.61

Tabelle IV. Verteilung des Kondensationsproduktes.

HNO ₃	HNO ₂	Zeit	Versuchsreihe 1			Versuchsreihe 2		
			Kond.	k ₆ ⁻	k ₄ ⁻	Kond.	k ₆ ⁻	k ₄ ⁻
1-n.	0.001-n.	1/2 Stde.	97	38	11	118	46	13
		3 Stdn.	27	11	3	24	9	3
	0.003-n.	1/2 Stde.	48	19	5	45	18	5
		3 Stdn.	14	5	2	20	8	2
1.5-n.	0.001-n.	1/2 Stde.	48	19	5	37	14	4
		2 Stdn.	21	8	2	26	10	3
	0.003-n.	1/2 Stde.	24	9	3	38	15	4
		2 Stdn.	20	8	2	38	15	4
2-n.	0.001-n.	1/2 Stde.	34	13	4	37	14	4
		1 1/2 Stdn.	56	22	6	60	23	7
	0.003-n.	1/2 Stde.	43	17	5	45	18	5
		1 1/2 Stdn.	52	20	6	47	18	5
3-n.	0.001-n.	1/2 Stde.	71	28	8	72	28	8
		1 Stde.	68	27	7	76	30	8
	0.003-n.	1/2 Stde.	82	32	9	72	28	8
		1 Stde.	77	30	8	84	33	9

In den ersten horizontalen Reihen, wo die Nitro-kresol-Menge mit der Zutropf-Dauer zunimmt, und die Menge des Kondensationsproduktes ab-

nimmt, habe ich das Verhältnis $\Delta 6/\Delta 4$ gebildet. Dieses Verhältnis hat einen Mittel-Wert 3.61, d. h. vom Nitro-kresol-Teil des Kondensationsproduktes war der Bruchteil $3.61/4.61 = 0.78$ auf dem Wege dazu, 6-Nitro-kresol und der Bruchteil $1/4.61 = 0.22$ auf dem Wege dazu, 4-Nitro-kresol zu bilden. Die gefundenen Mengen an Kondensationsprodukt sollen also mit den Zahlen 0.39 und 0.11 multipliziert werden, um die Korrekturen zu 6- und zu 4-Nitro-*o*-kresol zu geben. In Tabelle IV sind diese Korrekturen ausgerechnet und in Tabelle V sind sie eingesetzt worden. Wie beim Phenol sind in dieser Tabelle die Ausbeuten an 6- und an 4-Nitrokresol in Prozenten der wirklich nitrierten Kresol-Menge, $470 - k/2$, angegeben worden. Man sieht, daß die ausgeprägte Variation mit der Salpetersäure-Konzentration weggefallen ist und daß eher ein Maximum bei 2-n. HNO_3 vorzuliegen scheint. Die Abnahme des Verhältnisses 6-/4- bei 3-n. HNO_3 rührt wahrscheinlich von einer Dinitrierung her. Die Ausbeuten, auf „wirklich nitriertes Kresol“ berechnet, sind bei 1-n.-2-n. HNO_3 sehr nahe 100%. Bei 3-n. HNO_3 werden nur 96–97% gefunden, und in Wirklichkeit ist die Ausbeute hier noch geringer, da das Gewicht des Kondensationsproduktes, auf 6-Nitro- und 4-Nitro-*o*-kresol verteilt, wegen der Weiter-Nitrierung zu groß gefunden wird. Das gebildete Dinitro-kresol ist im Rückstand der Wasserdampf-Destillation gelöst; der gefundene Gehalt an 4-Nitro-*o*-kresol wird aber dadurch nicht vergrößert, da alle durch Brom substituierbaren Wasserstoffatome im voraus substituiert sind. Daß das Verhältnis 6-/4- sich nicht mehr, als es der Fall ist, ändert, scheint mir zu zeigen, daß die Weiter-Nitrierung annäherungsweise in gleichem Maß das 6- und das 4-Nitro-*o*-kresol angreift, was mir auch recht wahrscheinlich vorkommt, da bei der Mono-Nitrierung beinahe gleiche Mengen der beiden Mononitro-kresole gebildet werden.

Tabelle V. Nitrierung von *o*-Kresol. Beziehung 6-Nitro/4-Nitro korrigiert

HNO_3	HNO_2	Zeit	6-Nitro- <i>o</i> -kresol	$k_6 - 6 + k_8$	4-Nitro- <i>o</i> -kresol	$k_4 - 4 + k_4 - k/2$	470	% 6-	% 4-	6-/4-	
Versuchsreihe I											
1-n.	0.001-n.	1/2 Stde.	155	38 193	206	11 217	421	45.8	51.6		
		3 Stdn.	218	11 229	221	3 224	456	50.2	49.1		
	0.003-n.	1/2 Stde.	195	19 214	220	5 225	446	48.0	50.4		
		3 Stdn.	224	5 229	224	2 226	463	49.5	48.9		
								Mittel	48.4	50.0	0.97
1.5-n.	0.001-n.	1/2 Stde.	214	19 233	215	5 220	446	52.2	49.3		
		2 Stdn.	229	8 237	218	2 220	459	51.6	47.9		
	0.003-n.	1/2 Stde.	222	9 231	217	3 220	458	50.4	48.0		
		2 Stdn.	230	8 238	218	2 220	460	51.7	47.8		
								Mittel	51.5	48.3	1.07
2-n.	0.001-n.	1/2 Stde.	224	13 237	215	4 219	453	52.3	48.3		
		1 1/2 Stdn.	206	22 228	207	6 213	442	51.6	48.2		
	0.003-n.	1/2 Stde.	212	17 229	204	5 209	448	51.1	46.6		
		1 1/2 Stdn.	207	20 227	211	6 217	444	51.1	48.9		
								Mittel	51.5	48.0	1.07
3-n.	0.001-n.	1/2 Stde.	176	28 204	200	8 208	434	47.0	47.7		
		1 Stde.	187	27 214	195	7 202	436	49.1	46.3		
	0.003-n.	1/2 Stde.	183	32 215	196	9 205	429	50.1	47.8		
		1 Stde.	186	30 216	195	8 203	432	50.0	47.0		
								Mittel	49.1	47.2	1.04

Versuchsreihe 2												
1-n.	0.001-n.	1/2 Stde.	150	46	196	208	13	221	411	47.7	53.8	
		3 Stdn.	215	9	224	223	3	226	458	48.9	49.4	
	0.003-n.	1/2 Stde.	197	18	215	219	5	224	447	48.1	50.1	
		3 Stdn.	225	8	233	227	2	229	460	50.7	49.8	
Mittel										48.9	50.8	0.96
1.5-n.	0.001-n.	1/2 Stde.	218	14	232	209	4	213	451	51.4	47.2	
		2 Stdn.	230	10	240	217	3	220	457	52.5	49.1	
	0.003-n.	1/2 Stde.	222	15	237	217	4	221	451	52.5	49.0	
		2 Stdn.	220	15	235	217	4	221	451	52.1	49.0	
Mittel										52.1	48.6	1.07
2-n.	0.001-n.	1/2 Stde.	222	14	236	207	4	211	451	52.3	46.8	
		1 1/2 Stdn.	207	23	230	208	7	215	440	52.3	48.9	
	0.003-n.	1/2 Stde.	211	18	229	208	5	213	447	51.2	47.7	
		1 1/2 Stdn.	214	18	232	210	5	215	446	52.0	48.2	
Mittel										52.0	47.9	1.09
3-n.	0.001-n.	1/2 Stde.	186	28	214	195	8	203	434	49.3	46.8	
		1 Stde.	187	30	217	189	8	197	432	50.2	45.6	
	0.003-n.	1/2 Stde.	187	28	215	196	8	204	434	49.5	47.0	
		1 Stde.	188	33	221	190	9	199	428	51.6	46.5	
Mittel										50.2	46.5	1.08

Nitrierung von *m*-Kresol.

Da *m*-Kresol bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist, ist Wasser-Zusatz hier entbehrlich. Die Zutropf-Pipette faßte 5.189 g oder 480×10^{-4} Mol. *m*-Kresol.

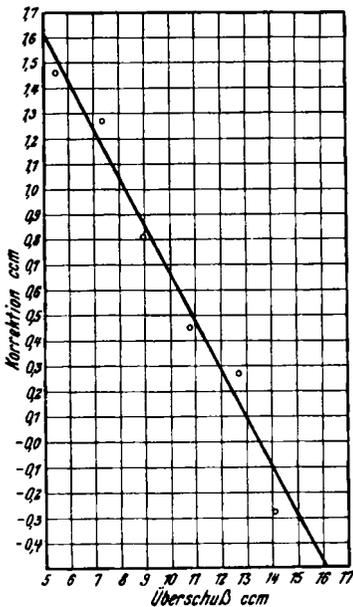


Fig. 1.

Titration von 4-Nitro-*m*-kresol mit Brom. Korrektionskurve.

Die Verhältnisse sind hier etwas komplizierter als in den vorhergehenden Fällen. Beim Nitrieren wird zwar nur ein *p*-Nitro-*m*-kresol, das 6-Nitro-3-oxy-1-methyl-benzol (4-Nitro-*m*-kresol), aber zwei *o*-Nitro-*m*-kresole gebildet, nämlich das 2-Nitro- und das 4-Nitro-3-oxy-1-methyl-benzol (2-Nitro- und 6-Nitro-*m*-kresol). In den in dieser Mitteilung erwähnten Versuchen sind jedoch die beiden letztgenannten als Summe bestimmt und als „6-Nitro-*m*-kresol“ verzeichnet worden, da nur die Bestimmung des Verhältnisses zwischen gebildetem *o*- und *p*-Nitro-*m*-kresol der Zweck dieser Untersuchung ist.

Die Titration des 4-Nitro-*m*-kresols mit Brom ist weniger genau als die Titration der vorher erwähnten Nitro-phenole. Die Bestimmung einer Korrektion und die Abhängigkeit derselben vom Brom-Überschuß ist notwendig. Tabelle VI und Figur 1 geben die Resultate an. Der Überschuß an Bromlösung wird am besten so gewählt, daß er 12—16 ccm 0.1-n. Thiosulfat entspricht. Die Zusammensetzung der Kontroll-Lösung war die folgende:

In einem 500-ccm-Meßkolben wurden 0.760 g 4-Nitro-*m*-kresol unter Zusatz von 22 ccm 10-n.

NaOH, 62.5 ccm 4-n. HNO₃ und 3 ccm Eisessig in Wasser gelöst. Die Lösung ist schwach sauer; 50 ccm enthalten 0.000496 Mol. 6-Nitro-*m*-kresol und verbrauchen theoretisch eine Brom-Menge, die 20.26 ccm 0.0980-n. Thiosulfat entspricht.

Tabelle VI. Kontroll-Titrationen (Thiosulfat 0.0980-n.).

Bromlösung ... ccm	23.06	25.00	26.95	29.00	31.05	32.90
~ Thiosulfat . . .	24.28	26.33	28.29	30.54	32.69	34.64
Zurücktitriert . . .	5.48	7.34	8.94	10.78	12.70	14.10
Verbrauch	18.80	18.99	19.45	19.76	19.99	20.54
Berechnet	20.26	20.26	20.26	20.26	20.26	20.26
Korrektion	1.46	1.27	0.81	0.50	0.27	-0.28

Tabelle VII. Nitrierung von *m*-Kresol bei 25°.Alle Zahlen bedeuten Mol × 10⁻⁴. Theoretische Ausbeute 480.

HNO ₃	HNO ₂	Zeit	6-Nitro			4-Nitro			Kondensat.		Zu- sammen	
			1	2	3	1	2	3	1	2		
1-n.	0.001-n.	1/2 Stde.	79	76	78	192	180	186	179	190	185	449
		3 Stdn.	145	146	146	227	231	229	75	70	73	448
	0.003-n.	1/2 Stde.	106	102	104	196	204	200	162	161	162	466
		3 Stdn.	135	146	141	229	223	226	76	66	71	438
Mittel											450	
1.5-n.	0.001-n.	1/2 Stde.	143	121	132	243	234	239	106	125	116	487
		2 Stdn.	155	162	159	241	274	258	54	50	52	469
	0.003-n.	1/2 Stde.	142	135	139	252	247	250	94	89	92	481
		2 Stdn.	158	164	161	261	260	261	40	43	42	464
Mittel											475	
2-n.	0.001-n.	1/2 Stde.	142	143	143	242	257	250	69	70	70	463
		1 1/2 Stdn.	161	162	162	267	260	264	48	44	46	472
	0.003-n.	1/2 Stde.	149	145	147	265	260	263	68	64	66	476
		1 1/2 Stdn.	158	164	161	267	261	264	47	48	48	473
Mittel											471	
3-n.	0.001-n.	1/2 Stde.	148	150	149	272	255	264	48	50	49	462
		1 Stde.	155	156	156	265	265	265	44	45	45	466
	0.003-n.	1/2 Stde.	146	144	145	262	262	262	52	46	49	456
		1 Stde.	149	149	149	253	268	261	40	39	40	450
Mittel											459	

Tabelle VII zeigt die Resultate der Nitrierungsversuche.

Das Kondensationsprodukt wurde wie gewöhnlich analysiert:

N nach Kjeldahl: 0.1289, 0.2087 g Sbst. verbrauchten 5.81, 9.48 ccm 0.1000-n. HCl.
— Gef. N 6.31, 6.36.

C und H durch Verbrennung: 0.1052 g Sbst.: 0.2396 g CO₂, 0.0333 g H₂O. — Gef. C 62.11, H 3.54. Die Zusammensetzung ist also C_{11,4}H_{7,8}NO_{3,9}. Wenn man, wie vorher, annimmt, daß 1 Mol. Kresol und 1 Mol. Nitro-kresol (oder werdendes Nitro-kresol) bei der Bildung des Kondensationsproduktes tätig sind, findet man C₁₄H_{9,8}N_{1,2}O_{4,8}. Zahlen, die auf eine Weiter-Nitrierung des Kondensationsproduktes hindeuten. Wie beim *o*-Kresol wird das Molekulargewicht des Kondensationsproduktes zu 227 gerechnet.

Wie beim *o*-Kresol werden die Versuche mit verschiedener Zutropf-Dauer dazu benutzt, das Kondensationsprodukt zwischen 6-Nitro- und 4-Nitro-*m*-kresol zu verteilen. Tabelle VIII zeigt, daß das Verhältnis $\frac{1}{2} \frac{6}{4}$ = 1.56 ist, daß also $1.56/2 \times 2.56 = \frac{3}{10}$ vom Kondensationsprodukt auf dem Wege war, 6-Nitro-kresol zu bilden, und $\frac{2}{10}$ von demselben, 4-Nitro-kresol. Tabelle IX gibt die betreffenden Korrekptions-Werte an und Tabelle X die korrigierten Werte und die prozentuale Ausbeute, auf „wirklich nitriertes Kresol“ berechnet.

Tabelle VIII.

HNO ₃	HNO ₂	Zeit	6-Nitro	4-Nitro	Kond.	Δ6-/Δ4-
1-n.	0.001-n.	1/2 Stde.	78	186	185	
		3 Stdn.	146	229	73	
			68	43	-112	1.58
1-n.	0.003-n.	1/2 Stde.	104	200	162	
		3 Stdn.	141	226	71	
			37	26	-91	1.42
1.5-n.	0.001-n.	1/2 Stde.	132	239	116	
		2 Stdn.	159	258	52	
			27	19	-64	1.42
1.5-n.	0.003-n.	1/2 Stde.	139	250	92	
		2 Stdn.	161	261	42	
			22	11	-50	2.00
2-n.	0.001-n.	1/2 Stde.	143	250	70	
		1 1/2 Stdn.	162	264	46	
			19	14	24	1.36
2-n.	0.003-n.	1/2 Stde.	147	263	66	
		1 1/2 Stdn.	161	264	48	
			14	1	-18	(14.0)
3-n.	0.001-n.	1/2 Stde.	149	264	49	
		1 Stde.	156	265	45	
			7	1	-4	(7.0)
3-n.	0.003-n.	1/2 Stde.	145	262	49	
		1 Stde.	149	261	40	
			4	-1	-9	-
Mittel						1.56

Tabelle IX. Verteilung des Kondensationsproduktes.

HNO ₃	HNO ₂	Zeit	Versuchsreihe 1			Versuchsreihe 2		
			Kond.	k ₈₋	k ₄₋	Kond.	k ₈₋	k ₄₋
1-n.	0.001-n.	1/2 Stde.	179	54	36	190	57	38
		3 Stdn.	75	23	15	70	21	14
1-n.	0.003-n.	1/2 Stde.	162	49	32	161	48	32
		3 Stdn.	76	23	15	66	20	13
1.5-n.	0.001-n.	1/2 Stde.	106	32	21	125	38	25
		2 Stdn.	54	16	11	50	15	10
1.5-n.	0.003-n.	1/2 Stde.	94	28	19	89	27	18
		2 Stdn.	40	12	8	43	13	9
2-n.	0.001-n.	1/2 Stde.	69	21	14	70	21	14
		1 1/2 Stdn.	48	14	10	44	13	9
2-n.	0.003-n.	1/2 Stde.	68	20	14	64	19	13
		1 1/2 Stdn.	47	14	9	48	14	10
3-n.	0.001-n.	1/2 Stde.	48	14	10	50	15	10
		1 Stde.	44	13	9	45	14	9
3-n.	0.003-n.	1/2 Stde.	52	16	10	46	14	9
		1 Stde.	40	12	8	39	12	8

Tabelle X. Nitrierung von *m*-Kresol. Beziehung *o*-Nitro/*p*-Nitro korrigiert.

HNO ₃	HNO ₂	Zeit	6-Nitro- <i>m</i> -kresol	k ₆ -	6+k ₆ -	4-Nitro- <i>m</i> -kresol	k ₄ -	4+k ₄ -	480 —k/2	%6-	%4-	6-/4-
Versuchsreihe 1												
I-n.	0.001-n.	1/2 Stde.	79	54	133	192	36	228	390	34.1	58.5	
		3 Stdn.	145	23	168	227	15	242	442	38.0	54.8	
	0.003-n.	1/2 Stde.	106	49	155	196	32	228	399	38.8	57.1	
		3 Stdn.	135	23	158	229	15	244	442	35.7	55.2	
Mittel										36.7	56.4	0.65
I.5-n.	0.001-n.	1/2 Stde.	143	32	175	243	21	264	427	41.0	61.8	
		2 Stdn.	155	16	171	241	11	252	453	37.8	55.6	
	0.003-n.	1/2 Stde.	142	28	170	252	19	271	433	39.3	62.6	
		2 Stdn.	158	12	170	261	8	269	460	37.6	60.5	
Mittel										38.9	60.1	0.65
2-n.	0.001-n.	1/2 Stde.	142	21	163	242	14	266	445	36.6	59.8	
		1 1/2 Stdn.	161	14	175	267	10	277	456	38.4	60.8	
	0.003-n.	1/2 Stde.	149	20	169	265	14	279	446	37.9	62.6	
		1 1/2 Stdn.	158	14	172	267	9	276	456	37.7	60.5	
Mittel										37.7	60.9	0.62
3-n.	0.001-n.	1/2 Stde.	148	14	162	272	10	282	456	35.5	61.9	
		1 Stde.	155	13	168	265	9	274	458	36.7	59.8	
	0.003-n.	1/2 Stde.	146	16	162	262	10	272	454	35.7	59.9	
		1 Stde.	149	12	161	253	8	261	460	35.0	56.7	
Mittel										35.7	59.6	0.60
Versuchsreihe 2												
I-n.	0.001-n.	1/2 Stde.	76	57	133	180	38	218	385	34.6	56.6	
		3 Stdn.	146	21	167	231	14	245	445	37.5	55.0	
	0.003-n.	1/2 Stde.	102	48	150	204	32	236	399	37.6	59.1	
		3 Stdn.	146	20	166	223	13	236	447	37.2	52.8	
Mittel										36.7	55.9	0.66
I.5-n.	0.001-n.	1/2 Stde.	121	38	159	234	25	259	417	38.1	62.1	
		2 Stdn.	162	15	177	274	10	284	455	38.9	62.4	
	0.003-n.	1/2 Stde.	135	27	162	247	18	265	435	37.3	58.6	
		2 Stdn.	164	13	177	260	9	269	458	38.7	58.7	
Mittel										38.3	60.5	0.63
2-n.	0.001-n.	1/2 Stde.	143	21	164	257	14	271	445	36.9	60.9	
		1 1/2 Stdn.	162	13	175	260	9	269	458	38.2	58.7	
	0.003-n.	1/2 Stde.	145	19	164	260	13	273	448	36.6	60.9	
		1 1/2 Stdn.	164	14	178	261	10	271	456	39.0	59.4	
Mittel										37.7	60.0	0.63
3-n.	0.001-n.	1/2 Stde.	150	15	165	255	10	265	455	36.3	58.2	
		1 Stde.	156	14	170	265	9	274	457	37.2	60.0	
	0.003-n.	1/2 Stde.	144	14	158	262	9	271	457	34.6	59.3	
		1 Stde.	149	12	161	268	8	276	460	35.0	60.0	
Mittel										36.0	59.4	0.61

Tabelle X zeigt, daß die Analysen-Genauigkeit hier nicht so groß ist wie beim Phenol und beim *o*-Kresol. Die Übereinstimmung zwischen den Parallel-

versuchen ist hier nicht so gut wie dort. Es wird auch hier eine weit größere Menge Kondensationsprodukt gebildet als in den anderen Fällen. Eine Vergleichung der Tabellen VII und X zeigt jedoch, daß die großen Variationen mit der Säure-Konzentration weggefallen sind. Eine genauere Untersuchung der Tabelle X gestattet vielleicht die nachstehenden Folgerungen:

Die Nitrierung des *m*-Kresols verläuft langsamer als die Nitrierung des Phenols und des *o*-Kresols. Mit 1-n. HNO₃ wird die Nitrierung nicht zu Ende gebracht in der Zeit, welche den anderen genügt (Ausbeute nur 93%). Die Geschwindigkeit der Bildung des Kondensationsproduktes ist etwa dieselbe wie für die anderen Phenole; deshalb wird hier mehr Kondensationsprodukt gebildet als dort.

6-Nitro- und 4-Nitro-*m*-kresol werden etwa im Verhältnis 2:3 gebildet. Das Verhältnis scheint unabhängig von der Konzentration der salpetrigen Säure und der Salpetersäure zu sein.

Die Bildung des Dinitro-kresols beginnt hier später als beim *o*-Kresol. Die Bildung desselben beeinflusst hier aber beträchtlich die Bestimmung des Verhältnisses 6-/4-, und zwar aus folgenden Gründen: Die Dinitro-kresole sind mit Wasserdämpfen sehr schwer flüchtig und verbleiben deshalb im Rückstand. Während Dinitro-*o*-kresole keine durch Brom substituierbaren Wasserstoffatome enthalten, ist im Dinitro-*m*-kresol ein durch Brom substituierbares Wasserstoffatom vorhanden. Durch seine Anwesenheit im Rückstand muß der Gehalt an 4-Nitro-*m*-kresol zu hoch gefunden werden. Beim *o*-Kresol, wo die beiden Mononitro-kresole im Verhältnis 1:1 gebildet werden, darf man annehmen, daß auch die weitere Nitrierung 6-Nitro- und 4-Nitro-*c*-kresol in gleichem Verhältnis angreifen werde. Beim *m*-Kresol ist das Verhältnis 6-/4- aber gleich 2:3; man darf also als wahrscheinlich annehmen, daß die Weiter-Nitrierung hauptsächlich das 6-Nitro-*m*-kresol angreifen wird. Hierdurch wird die Bedeutung des Dinitro-*m*-kresols für das Verhältnis 6-/4- sehr groß. Wird das Dinitro-kresol vom 6-Nitro-kresol gebildet, so wird es direkt die Menge des 6-Nitro-*m*-kresols vermindern, aber außerdem wird es die Menge des 4-Nitro-*m*-kresols mit der Hälfte seines Wertes vergrößern. Ist das Dinitro-kresol vom 4-Nitro-*m*-kresol gebildet, so wird die Menge des 6-Nitro-*m*-kresols nicht beeinflusst, die Menge des 4-Nitro-*m*-kresols aber wird um die Hälfte der Menge von Dinitro-kresol vermindert. Falls das Verhältnis 6-/4- von der Bildung des Dinitro-kresols unbeeinflusst sein sollte, müßte nur $\frac{1}{4}$ des Dinitro-kresols vom 6-Nitro-*m*-kresol herrühren, während die obenstehende Überlegung gezeigt hat, daß es hauptsächlich aus 6-Nitro-*m*-kresol herstanmt. Die kleine Verminderung des Verhältnisses 6-Nitro/4-Nitro mit steigender Salpetersäure-Konzentration mag also sehr wohl von der Bildung von Dinitro-kresol herühren.

Das Hauptergebnis dieser Untersuchungen ist, daß beim Nitrieren von *o*-Kresol beinahe gleiche Mengen 6-Nitro- und 4-Nitro-*o*-kresol gebildet werden. Änderungen in der Anfangs-Konzentration der salpetrigen Säure ändert dieses Verhältnis nicht, dagegen scheint dasselbe mit der Salpetersäure-Konzentration schwach anzuwachsen. Bei der Nitrierung des *m*-Kresols werden 6-Nitro- (Summe von 6-Nitro- und 2-Nitro-) und 4-Nitro-*m*-kresol im Verhältnis 2:3 gebildet. Dieses Verhältnis ist von Änderungen in der Konzentration der salpetrigen Säure und der Salpetersäure unbeeinflusst.