

Mitteilung aus dem Institut für technische Chemie der Kaiserlich-
Japanischen Universität in Kyoto

Konstitution und Reaktionsfähigkeit

XVIII. Mitteilung:

Über den Zustand der einzelnen Stellungen im Molekül des Nitrobenzols

Von **Karl Lauer** und **Ryohei Oda**

(Eingegangen am 27. Mai 1936)

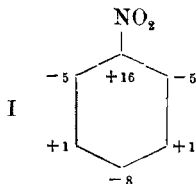
Die Nitrierung aromatischer Verbindungen in schwefelsaurer Lösung verläuft so, daß man notwendig annehmen muß, in wasserhaltiger Schwefelsäure reagiert eine andere Form der Salpetersäure als in wasserfreier Schwefelsäure. So konnte gezeigt werden, daß im Bereiche von 84—98-prozent. Schwefelsäure die Nitrierung von Nitrobenzol und Anthrachinon mit jeweils gleicher Aktivierungsenergie verläuft, während die in verschiedenen Schwefelsäurekonzentrationen beobachteten Geschwindigkeitsänderungen durch Unterschiede in den Aktionskonstanten bewirkt werden. Im Gegensatz hierzu verläuft die Nitrierung in wasserfreier Schwefelsäure mit anderen Aktivierungswärmen und Aktionskonstanten¹⁾.

Wir haben als die beiden Formen der Salpetersäure die Pseudosalpetersäure und das Nitroniumsulfat angenommen und bereits früher auf die Folgerungen hingewiesen, die sich aus dem besonderen Zustand und Charakter dieser Formen ergeben in Hinblick auf die abnormale Nitrierung in Stellungen, die nach den Substitutionsregeln nicht reaktionsfähig sein sollten.

E. Hückel hat aus quantenmechanischen Überlegungen über das Benzolmolekül die Störungen berechnet, die durch Substituenten an den einzelnen Stellungen des Moleküls hervor-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 144, 176 (1936).

gerufen werden¹⁾. Er kommt dabei zur Formulierung I für das Nitrobenzol, in der die Zahlen die verhältnismäßige Störung angeben, die negativen und positiven Vorzeichen die Stellen, an denen Elektronenanziehung bzw. Abstoßung anzunehmen ist.



Auf Grund unserer Beobachtungen besteht nun die Möglichkeit, die Hückelschen Überlegungen durch den Versuch zu belegen. Zu beachten ist hierbei, daß durch die Benutzung eines Lösungsmittels die Störung sich zahlenmäßig anders auswirken wird, als in dem von Hückel betrachteten Idealmolekül. In einer Reihe von Arbeiten konnte gezeigt werden, daß das Lösungsmittel bemerkenswerten Einfluß auf die Aktivierungsenergie und die Aktionskonstante von Umsetzungen hat²⁾. Hierbei wird sicherlich das Störungsverhältnis an den einzelnen Stellungen des Moleküls verändert, da ja die Angriffsstelle des Lösungsmittels nicht unbedingt und ausschließlich mit der Ausgangsstelle der Störung zusammenfallen wird. Immerhin aber läßt sich die Annahme machen, daß die Störungsverhältnisse zwar nicht quantitativ übereinstimmen werden, wohl aber qualitativ, daß also die m-Stellungen des Nitrobenzols unter allen Umständen das Vorzeichen +, die o- und p-Stellungen das Vorzeichen — beibehalten und die p-Stellung stärker gestört sein wird als die o-Stellung.

Wir haben die Nitrierung des Nitrobenzols in Schwefelsäure verschiedener Konzentration zur Untersuchung herangezogen, weil einmal bereits von R. Martinsen die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Reaktion für mehrere Schwefelsäurekonzentrationen bestimmt worden ist³⁾ und weil zweitens bereits durch Vorversuche eine deutliche Verschiebung des Verhältnisses der entstehenden Isomeren festgestellt war. Die Ver-

¹⁾ Ztschr. Physik 72, 310 (1931).

²⁾ K. Lauer u. Mitarb., Ber. 69, 130, 141, 146, 851 (1936).

³⁾ Ztschr. phys. Chem. 50, 385 (1905).

suche wurden so ausgeführt, daß das Nitrobenzol in der betreffenden Schwefelsäure aufgelöst wurde, im Thermostaten auf die Reaktionstemperatur gebracht wurde und hierauf Kaliumnitrat in berechneter Menge unter Einhaltung der Reaktionstemperatur zugesetzt wurde. Nach eintägigem Rühren wurde aufgearbeitet. Umlagerungen treten unter diesen Bedingungen nicht auf. Die Analyse der Reaktionsprodukte erfolgte in der von A. F. Holleman beschriebenen Weise¹⁾. In der Tabelle sind die so ermittelten Isomerenverhältnisse zusammengestellt. Zur Berechnung mußte darauf Rücksicht genommen werden, daß auf eine p-Stellung je zwei o- und m-Stellungen entfallen. Die so berechneten Verhältniszahlen sind ebenfalls in der Tabelle enthalten. Mit Hilfe dieser Verhältniszahlen kann man aus den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Gesamtreaktion die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die einzelnen Stellungen berechnen. In den beiden letzten Reihen der Tabelle sind schließlich die für die einzelnen Stellungen ermittelten Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten wiedergegeben.

	% beob.		% ber.		K (15°)	K (25°)	q (cal.)	α
	15°	25°	15°	25°				
84%ige Schwefelsäure								
m	91,48	91,38	91,19	90,90	0,06840	0,1636	15000	1,4 · 10 ¹⁰
o	8,20	8,10	8,17	8,06	0,00612	0,0145	14700	8,0 · 10 ⁸
p	0,32	0,52	0,64	1,04	0,00048	0,0019	23450	2,1 · 10 ¹³
89%ige Schwefelsäure								
m	88,90	87,84	87,10	85,10	1,0970	2,7400	15700	7,4 · 10 ¹¹
o	9,05	9,00	8,86	8,75	0,1120	0,2800	15000	7,1 · 10 ¹⁰
p	2,05	3,16	4,04	6,14	0,0510	0,2000	23200	1,6 · 10 ¹⁵
95%ige Schwefelsäure								
m	87,50	87,50	85,58	85,00	0,5150	1,2750	15500	2,5 · 10 ¹¹
o	10,25	9,45	10,00	9,17	0,0600	0,1374	14200	3,3 · 10 ⁹
p	2,25	3,05	4,42	5,83	0,0250	0,0876	21500	4,5 · 10 ¹⁴
100%ige Schwefelsäure								
m	86,70	87,00	84,75	84,10	0,0955	0,1850	11200	2,6 · 10 ⁷
o	11,00	9,55	10,75	9,23	0,0115	0,0203	9750	2,6 · 10 ⁵
p	2,30	3,45	4,50	6,67	0,0050	0,0147	18500	4,5 · 10 ¹¹

¹⁾ Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern, Leipzig 1910, S. 69; A. F. Holleman u. B. R. de Bruyn, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 19, 79 (1900).

Auffallend ist an den gefundenen Werten vor allem die große Annäherung der Aktivierungswärmen in den o- und m-Stellungen bei der Nitrierung in wasserhaltiger Schwefelsäure. Allerdings ist daneben ein deutlich niedrigerer Wert für die o-Stellungen zu beobachten. Der große Unterschied in der Reaktionsfähigkeit dieser Stellungen wird bewirkt durch die großen Unterschiede in den Aktionskonstanten. Die Reaktion in p-Stellung verläuft im Gegensatz hierzu mit viel größeren Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten.

Der Unterschied in den Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten wird in wasserfreier Schwefelsäure für alle drei Stellungen bedeutend; auch hier hat wieder die o-Umsetzung die niedrigsten Kennwerte, die p-Umsetzung die höchsten, entsprechend der Hückelschen Vorstellung.

Bemerkenswert ist noch die Tatsache, daß in wasserhaltiger Schwefelsäure die Aktionskonstanten der m-Nitrierung den Durchschnittswert von $\log. 11$ zeigen. Dieser Wert entspricht nach neueren Anschauungen über Reaktionen in Lösung einer Reaktion, die als normal zu bezeichnen ist und bei der die Aktionskonstante wie bei Reaktionen in der Gasphase die Anzahl der Zusammenstöße von mit der notwendigen Mindestenergie ausgestatteten Molekülen angibt¹⁾. Der gleiche Wert von $\log. 11$ findet sich in wasserfreier Schwefelsäure für die p-Umsetzung. Aus diesen Tatsachen lassen sich vorläufig weitere Schlüsse nicht ziehen, doch spricht der allgemeine Verlauf auch hier wieder scheinbar dafür, daß in wasserfreier Schwefelsäure eine zweite Form der Salpetersäure wirksam ist.

¹⁾ E. A. Moelwyn-Hughes, Chem. Reviews **10**, 241 (1932); G. H. Grant u. C. N. Hinshelwood, Journ. chem. Soc., London 1933, 258.