

Mitteilung aus dem Institut für techn. Chemie der Kaiserl.-Japanischen
Universität in Kyoto

Konstitution und Reaktionsfähigkeit

XX. Mitteilung:

Zur Kinetik der Nitrierung des 1-Nitroanthrachinons

Von Karl Lauer¹⁾, Ryohei Oda und Keiji Tamura

(Eingegangen am 5. Mai 1938)

In einer früheren Mitteilung war über die Kinetik der Nitrierung des Anthrachinons berichtet worden. Bei dieser Gelegenheit konnte festgestellt werden, daß mit steigender Konzentration der als Lösungsmittel dienenden Schwefelsäure von einer Konzentration derselben ab 90% die Geschwindigkeit der Mono-Nitrierung abnimmt²⁾.

In einer weiteren Mitteilung wurde gezeigt, daß parallel mit dieser Erscheinung sich auch das Verhältnis mehrerer, nebeneinander entstehender Isomeren verändert, und zwar in dem Sinne, daß mit steigender Konzentration der Schwefelsäure die sogenannten „abnormalen“ Nitrierungsprodukte zunehmen³⁾.

Zur Kinetik der Nitrierung selbst war die Beobachtung besonders bemerkenswert, daß die Aktivierungsenergie der Nitrierung für alle wasserhaltigen Schwefelsäuren praktisch konstant ist, während die Nitrierung in Schwefelsäure-Monohydrat mit einer wesentlich geringeren Aktivierungsenergie verläuft. Die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit hat ihre Ursache im Falle der Nitrierung in Umständen, die sich in der Aktionskonstante ausdrücken, die sehr stark abnimmt.

¹⁾ Jetzt in Heidelberg.

²⁾ J. prakt. Chem. [2] **144**, 176 (1936).

³⁾ Ebenda **146**, 61 (1936).

Da die Entstehung verschiedener Dinitro-anthrachinone bei der Nitrierung des Anthrachinons zur Entscheidung der Frage nach dem Bau des Anthrachinonmoleküls herangezogen werden kann, andererseits eine weitere Bestätigung der seinerzeit gefundenen Regelmäßigkeiten erwünscht war, haben wir die Nitrierung des 1-Nitro-anthrachinons reaktionskinetisch in Schwefelsäure von 93, 98 und 100% verfolgt. Als nitrierendes Agens diente wie bei den früheren Versuchen Kaliumnitrat. Wegen der Schwerlöslichkeit des 1-Nitro-anthrachinons in Schwefelsäure wurde mit einer Ausgangskonzentration von 0,1318 Mol/Liter gearbeitet und die Versuche bei etwas höherer Temperatur ausgeführt. Das Nitrat wurde im Verhältnis 1:1 Mol zu der auf die Umsetzungstemperatur vorerwärmten Lösung zugegeben. Hierbei erfolgt eine Temperaturerhöhung, die immer unter 1° bleibt, also zu vernachlässigen ist. Nach Ablauf der gewünschten Zeit wird durch Eingießen in Wasser die Umsetzung unterbrochen, über eine Glasfritte filtriert und nach dem säurefrei Waschen bis zur Gewichtskonstanz bei 120° getrocknet. Aus der Gewichtszunahme ergibt sich die weiternitrierte Menge Nitro-anthrachinon. Unter den Reaktionsbedingungen bleibt das 1-Nitro-anthrachinon unverändert und läßt sich quantitativ aus der Schwefelsäure wiedergewinnen.

In der folgenden Tab. 1 ist eine der MeBreihen als Beispiel wiedergegeben, in der Tab. 2 sind die von uns ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zusammengefaßt. Man erkennt neuerlich die Abnahme der Umsetzungsgeschwindigkeit mit steigender Konzentration der Schwefelsäure, es handelt sich demnach hier um eine allgemeine Erscheinung bei Nitrierungen in Schwefelsäure. Da wir seinerzeit für eine große Anzahl von Nitrierungsmitteln gleichartige Erscheinungen ermittelten, gilt auch für diese das Gesagte.

Die sich aus den ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bzw. ihren Temperaturkoeffizienten ergebenden Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten sind in der Tab. 3 enthalten.

Die aus den experimentell ermittelten Aktivierungswärmen nach der früher beschriebenen Methodik¹⁾ berechneten Reak-

¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 2618 (1936).

Tabelle 1

Reaktionsgeschwindigkeitskonstante K der Nitrierung des 1-Nitro-anthra-
chinons in 93% Schwefelsäure bei 40°. Einwaage: 0,5 g. Zeit t in Min.

t	gef. g	x	$a-x$	K
15	0,5235	0,03387	0,09793	0,1750
25	0,5332	0,04820	0,08360	0,1749
45	0,5447	0,06470	0,06710	0,1625
60	0,5485	0,07960	0,05220	0,1926
				0,1788

Tabelle 2

Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Nitrierung des 1-Nitro-anthra-
chinons. $K \cdot 10^3$

Konz. d. H_2SO_4	298°	313°	320,7°	323°
93,0	—	178,8	371,5	—
98,0	—	73,1	—	191,0
100,0	3,83	12,5	—	25,8

Tabelle 3

Aktivierungsenergien Q in cal.; Aktionskonstanten α und theoretisch
berechnete Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $K_{\text{ber.}}$ bei 313°

Konz. d. H_2SO_4	Q	$\alpha \cdot 10^{-11}$	$K_{\text{gef.}}$	$K_{\text{ber.}}$	$K_{\text{gef.}} / K_{\text{ber.}}$
93,0	19050	26,0	178,8	0,0114	$1,6 \cdot 10^4$
98,0	19580	11,0	73,1	0,0049	$1,5 \cdot 10^4$
100,0	14650	1,8	12,5	12,53	1,0

tionsgeschwindigkeitskonstanten zeigen hier bei der Nitrierung
in 100% Schwefelsäure mit der experimentell ermittelten gute
Übereinstimmung, während diese bei den entsprechenden Ver-
suchen zur Nitrierung des Nitrobenzols und Anthrachinons
nicht vorhanden war. Hingegen stimmen in allen drei Fällen
die Unterschiede der berechneten und experimentell ermittelten
Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die wasserhaltigen
Schwefelsäuren als Lösungsmittel gut überein.

Wir versuchten die mengenmäßige Bestimmung der bei
der Dinitrierung entstehenden Isomeren, doch gelingt diese
nicht mit genügender Genauigkeit, um die erhaltenen Werte
für reaktionskinetische Berechnungen auswerten zu können.

Aus den Berechnungen ergeben sich zuerst einmal wieder gleiche Aktivierungsenergien für die Nitrierung in wasserhaltigen Schwefelsäuren und eine nennenswerte Erniedrigung von Q beim Arbeiten in wasserfreier Schwefelsäure. Wieder ist die Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit bedingt durch die Abnahme der Aktionskonstanten. Darüber hinaus aber erkennt man aus den Berechnungen der theoretischen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, daß bei der Nitrierung in Schwefelsäure die Voraussetzung für diese Rechenoperationen nicht zutrifft.

Anschr. d. Verf.: Dr. Karl Lauer, Heidelberg, Ziegelhäuser Landstr. 63