

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau

## Die Assoziation der Nitrotoluole

Von **Walter Hückel** und **Maria v. Schalscha-Ehrenfeld**

(Eingegangen am 28. September 1939)

Durch die Untersuchungen von Davy und Sidgwick<sup>1)</sup> ist bekannt, daß die kryoskopisch bestimmten Molekulargewichte von Nitrobenzol in Cyclohexan viel größer sind und viel stärker mit der Konzentration ansteigen als in Benzol. Dieser viel größeren Assoziation entspricht aber nicht ein abnormes Verhalten der Lösungen in Cyclohexan hinsichtlich der dielektrischen Polarisierung; wie Jenkins und Sutton<sup>2)</sup> gefunden haben, nimmt das Moment des Nitrobenzols in Cyclohexan mit steigender Konzentration in ungefähr dem gleichen Maße ab wie in Benzol. Die Bildung von Assoziaten mit kleinerem Moment schreitet daher in beiden Lösungsmitteln mit steigender Konzentration in gleicher Weise vor; von einem Einfluß der nach den kryoskopischen Messungen vorhandenen starken Assoziation in Cyclohexan ist hier nichts zu merken.

Weiter hat G. Berger<sup>3)</sup> durch ebullioskopische Messungen festgestellt, daß Nitrobenzol in siedendem Benzol nur etwa halb so stark assoziiert ist wie  $\alpha$ -Nitronaphthalin, obwohl letzteres ein etwas kleineres Dipolmoment hat und die  $\alpha$ -ständige Nitrogruppe durch den benachbarten Ring etwas abgeschirmt erscheint. Berger kommt daher zu dem Schluß, daß hier der Dipolcharakter bei der Assoziation nur eine untergeordnete Rolle spielt, sich also nicht die Dipole  $-\overset{+}{\text{N}}\overset{-}{\text{O}}_2$  aneinander lagern, sondern vielmehr der Zusammenhalt der Assoziate im

<sup>1)</sup> J. chem. Soc. London 1933, 282.

<sup>2)</sup> J. chem. Soc. London 1935, 609.

<sup>3)</sup> Z. physik. Chem., Abt. B, 22, 283 (1933); 28, 95 (1935).

wesentlichen durch Kräfte bewirkt wird, welche die im Assoziat aufeinanderliegenden scheibchenförmigen Ringe aufeinander ausüben. Letztere sind beim Naphthalinring wegen dessen größerer Polarisierbarkeit größer als beim Benzolring, daher die stärkere Assoziation beim  $\alpha$ -Nitronaphthalin<sup>1)</sup>).

Bei anderen Nitroverbindungen, nämlich bei den isomeren Chlornitrobenzolen, Nitrophenolen und Nitroanilinen, hat dagegen Berger ein Zusammengehen der ebullioskopisch festgestellten Assoziation mit dem Dipolmoment gefunden.

Bei dieser Sachlage kann die Frage, welche konstitutiven Eigentümlichkeiten für die Assoziation von Nitroverbindungen verantwortlich zu machen sind, noch keineswegs als geklärt gelten. Deswegen kann man sich von jeder Erweiterung des Beobachtungsmaterials einen Fortschritt versprechen. Zur Untersuchung wurden die drei Nitrotoluole gewählt, deren Dipolmomente deutlich verschieden sind:

$$o = 3,8 \text{ D}, \quad m = 4,2 \text{ D}, \quad p = 4,5 \text{ D}.$$

Mit ihnen wurden kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Cyclohexan und Benzol ausgeführt, beim p-Nitrotoluol auch ebullioskopische Bestimmungen. Zum Vergleich wurde ferner das  $\alpha$ -Nitronaphthalin herangezogen, das in Ergänzung der Versuche von Berger kryoskopisch in Benzol, ferner kryoskopisch und ebullioskopisch in Cyclohexan untersucht wurde.

Alle drei Nitrotoluole verhalten sich vollkommen gleich. Die Molekulargewichte der Isomeren in Benzol fallen bei den verschiedenen Konzentrationen praktisch zusammen, die gleiche Übereinstimmung besteht in Cyclohexan. In Cyclohexan ist der Anstieg des Molekulargewichts viel stärker als in Benzol. Im Vergleich mit Nitrobenzol ist der verhältnismäßige Anstieg in Benzol praktisch derselbe, in Cyclohexan ist er bei den Nitrotoluolen ein wenig größer. Diese Ergebnisse zeigen, daß die Größe des Dipolmoments den Assoziationsgrad der drei Nitrotoluole nicht bestimmt.

Das  $\alpha$ -Nitronaphthalin zeigt kryoskopisch in Benzol einen deutlichen stärkeren Anstieg des Molekulargewichts mit

---

<sup>1)</sup> Auf die von Berger a. a. O. gegebene ins einzelne gehende Deutung braucht man sich nicht festzulegen.

der Konzentration als das Nitrobenzol. Innerhalb des Konzentrationsbereiches von 0,3 bis 0,6 Mol/1000 g steigt das Molekulargewicht des  $\alpha$ -Nitronaphthalins (normal 173) von 183 auf 200, also um 10 %, das Molekulargewicht des Nitrobenzols (normal 123) von 129 auf 137, also nur um 6,5 %. In Cyclohexan ist der Anstieg beim  $\alpha$ -Nitronaphthalin wie bei allen anderen Nitroverbindungen sehr erheblich; ein genauer Vergleich ist aber nicht möglich, weil den Bestimmungen durch die geringe Löslichkeit des  $\alpha$ -Nitronaphthalins in schmelzendem Cyclohexan schon bei ungefähr 0,1 Mol/1000 g eine Grenze gesetzt ist. In siedendem Cyclohexan haben der Assoziationsgrad und seine Änderung mit der Konzentration ungefähr dieselben Werte wie in gefrierendem Benzol. Sie steigen viel stärker mit der Konzentration an als in siedendem Benzol. Die von Berger auf ebullioskopischem Wege gemachte Feststellung, daß  $\alpha$ -Nitronaphthalin in Benzol stärker assoziiert als Nitrobenzol, wird auf kryoskopischem Wege bestätigt.

#### Messungen

Die kryoskopischen Messungen wurden in einer Beckmann-Apparatur mit eingeschliffenem Thermometer vorgenommen, die ebullioskopischen Messungen in dem Differential-Siedegerät von Swiętoslawski<sup>1)</sup>. Dem Einfluß wechselnden Barometerstandes auf den Siedepunkt konnte durch Vergleich mit einem Mikrosiedegerät nach Rieche<sup>2)</sup>, in dem das reine Lösungsmittel sieden gelassen wurde, Rechnung getragen werden.

**Stoffe.** Reinstes Benzol von Merck, z. A. und Molekulargewichtsbestimmung, wurde über  $P_2O_5$  getrocknet und destilliert. Schmp. 5,4°.

Cyclohexan durch Schütteln mit konz. Schwefelsäure gereinigt, mit Natronlauge und Wasser gewaschen, über Phosphorperoxyd und Natrium destilliert, Schmp. 5,9°.

o-, m-, p-Nitrotoluol, reinste Präparate von Schering-Kahlbaum.

$\alpha$ -Nitronaphthalin: Präparat von de Haen, z. A., aus Alkohol umkrystallisiert, Schmp. 59,5°.

<sup>1)</sup> Z. phys. Chem. **130**, 287 (1927); Ebulliometry, Krakau 1936, S. 6.

<sup>2)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 2181 (1926).

Der Rechnung wurden folgende Konstanten zugrunde gelegt:

	Benzol	Cyclohexan
Kryoskopische Konstante . . .	5,12	20
Ebullioskopische Konstante . .	2,61	2,7

### Kryoskopische Messungen

#### p-Nitrotoluol. Kryoskopische Messungen in Benzol

Lösungs- mittel in g	Substanz in g	Konz. in Mol. <sup>o</sup> / <sub>100</sub>	$\Delta t$	$M$
17,2072	0,1246	0,05288	0,278	133,4
	0,2676	0,1136	0,580	137,3
	0,4124	0,175	0,877	139,9
	0,6319	0,2682	1,310	143,5
	0,9667	0,4103	1,941	148,2
	1,3325	0,5657	2,583	153,5
	1,6731	0,71	3,149	158,0

#### p-Nitrotoluol. Kryoskopische Messungen in Cyclohexan

1. 14,9335	0,1922	0,09398	1,810	142,2
	0,3971	0,1941	3,443	154,5
	0,6375	0,3117	5,005	170,6
2. 15,28	0,1749	0,08356	1,60	143,1
3. 13,9927	0,3623	0,1891	3,318	156,1
	0,4994	0,2605	4,388	162,7

#### m-Nitrotoluol. Kryoskopische Messungen in Benzol

18,10	0,1136	0,0458	0,249	129,1
	0,2840	0,1145	0,612	131,3
	0,4893	0,1973	0,987	140,2
	0,7144	0,2881	1,411	143,2
	1,0359	0,4177	2,010	145,8
	1,3873	0,5594	2,602	150,8

#### m-Nitrotoluol. Kryoskopische Messungen in Cyclohexan

1. 14,5298	0,1104	0,0555	1,092	139,2
	0,2167	0,1089	2,067	144,3
	0,3288	0,1652	2,975	152,1
	0,4113	0,2066	3,557	159,1
2. 15,0140	0,1016	0,0494	0,979	138,3
	0,2105	0,1024	1,936	144,9
	0,3103	0,1509	2,756	150,0
	0,4463	0,217	3,748	158,6

#### m-Nitrotoluol. Kryoskopische Messungen in Benzol

16,9678	0,1722	0,0741	0,388	133,9
	0,4673	0,201	0,990	142,4
	0,6238	0,2684	1,320	142,6
	0,7904	0,340	1,648	144,7
	1,0754	0,4625	2,220	146,1
	1,5059	0,6479	3,029	150,0

Lösungs- mittel in g	Substanz in g	Konz. in Mol-% <sub>00</sub>	$\Delta t$	$M$
<b>o-Nitrotoluol. Kryoskopische Messungen in Cyclohexan</b>				
1. 14,6122	0,3103	0,155	2,823	150,5
	0,6966	0,348	5,628	169,4
2. 15,5352	0,1601	0,0752	1,471	140,2
	0,2930	0,1377	2,547	148,2
	0,4636	0,2178	3,752	159,1
	0,5731	0,2693	4,467	165,2
<b><math>\alpha</math>-Nitronaphthalin. Kryoskopische Messungen in Benzol</b>				
1. 17,1382	0,4721	0,1592	0,810	174,1
	0,9193	0,3101	1,509	182,0
	1,4176	0,4783	2,180	194,3
	1,8879	0,6368	2,808	200,8
2. 15,3117	0,2877	0,1086	0,576	167,0
	0,7266	0,2744	1,338	181,6
	0,7904	0,2984	1,446	182,8
<b><math>\alpha</math>-Nitronaphthalin. Kryoskopische Messungen in Cyclohexan</b>				
1. 13,6436	0,2617	0,1109	2,062	186,1
2. 13,9240	0,1612	0,06696	1,305	177,5
3. 12,5340	0,1172	0,05406	1,107	169,0
	0,2623	0,121	2,297	182,2

### Ebullioskopische Messungen

Die einzelnen Spalten bedeuten:

$t$ -Flüssigkeit: Stellung des Beckmann-Thermometers, das sich in dem ersten Rohr befindet, gegen das die Flüssigkeit, durch den Dampf mitgerissen, geschleudert wird; sie gibt die Temperatur der Flüssigkeit an.

$t$ -Dampf: Stellung des Beckmann-Thermometers im zweiten Rohr, das nur von Dampf umspült ist. Bei gleichmäßigem lebhaften Sieden der Flüssigkeit muß sie, konstanten Barometerstand vorausgesetzt, bei den verschiedenen konz. Lösungen konstant sein, wenn der gelöste Stoff nicht flüchtig ist. Systematische Änderungen zeigen daher Flüchtigkeit des gelösten Stoffes an. Aus den nachstehend aufgeführten Messungsergebnissen zeigt sich, daß  $\alpha$ -Nitronaphthalin mit siedendem Cyclohexan kaum flüchtig ist, während die Nitrotoluole mit Benzol und Cyclohexan etwas flüchtig sind. Gleichwohl läßt sich die Assoziation als Funktion der Konzentration einwandfrei ermitteln.

Rieche-Vergleich. Stellung des Beckmann-Thermometers im gleichzeitig siedenden Rieche-Apparat. Das Sieden der reinen Flüssigkeit in diesem Apparat ist außerordentlich gleichmäßig. Veränderungen in der Stellung des Thermometers zeigen daher sehr genau den Einfluß des sich im Verlaufe einer Versuchsreihe ändernden Barometerstandes auf den Siedepunkt an. Diese Änderung wird bei der Berechnung von  $\Delta t$  berücksichtigt.

$\Delta t$  berechnet sich danach auf folgende Weise:

<i>t</i> -Flüssigkeit-Lösung	<i>t</i> -Flüssigkeit, rein	
gemessen zur Zeit 2	zur Zeit 1	
z. B. 1,090	0,845	= 0,245

Davon ab:

Rieche-Vergleich	Rieche-Vergleich	
gemessen zur Zeit 2	zur Zeit 1	
z. B. 1,932	1,920	= 0,012
		<u>0,233</u>

p-Nitrotoluol. Ebullioskopische Messungen in Benzol  
Lösungsmittel = 206,67 g

Substanz in g	Konz. in Mol-% <sub>100</sub>	<i>t</i> Flüssig- keit	<i>t</i> Dampf	Rieche- Vergleich	$\Delta t$	<i>M</i>
—	—	0,518	0,572	0,857	—	—
4,4356	0,1567	0,918	0,650	0,864	0,393	140,9
8,7332	0,3086	1,292	0,660	0,882	0,749	145,6
12,4949	0,4414	1,610	0,742	0,890	1,059	147,3

Lösungsmittel = 206,64 g

—	—	0,059	0,110	0,408	—	—
2,5482	0,0900	0,288	0,164	0,402	0,235	135,4
7,5996	0,2685	0,737	0,251	0,409	0,677	140,2
10,1032	0,3569	0,950	0,295	0,411	0,888	142,0
12,5996	0,4452	1,160	0,346	0,419	1,090	144,3

p-Nitrotoluol. Ebullioskopische Messungen in Cyclohexan  
Lösungsmittel = 185,16 g

—	—	0,239	0,552	0,992	—	—
2,5172	0,09926	0,508	0,635	0,995	0,266	138,0
5,0480	0,1991	0,756	0,705	1,000	0,509	144,7
7,5927	0,2994	0,985	0,647	0,999	0,739	149,9
10,0587	0,3966	1,200	0,678	0,992	0,961	152,7
15,0398	0,593	1,582	0,785	0,992	1,343	163,3

Substanz in g	Konz. in Mol-% <sup>o</sup> / <sub>100</sub>	<i>t</i> Flüssig- keit	<i>t</i> Dampf	Rieche- Vergleich	$\Delta t$	<i>M</i>
Lösungsmittel = 182,60 g						
—	—	0,210	0,545	0,997	—	—
2,4690	0,0987	0,480	0,560	0,996	0,271	134,7
4,9573	0,1981	0,738	0,643	1,000	0,525	139,6
7,4555	0,298	0,970	0,712	0,998	0,761	144,8
9,9734	0,3987	1,189	—	1,000	0,976	151,1
14,8779	0,5947	1,578	0,924	0,997	1,368	160,8
<i>α</i> -Nitronaphthalin. Ebullioskopische Messungen in Cyclohexan						
Lösungsmittel = 190,63 g						
—	—	0,845	1,565	1,920	—	—
2,7934	0,085	1,090	1,598	1,932	0,233	169,8
4,0550	0,123	1,188	1,562	1,932	0,331	173,6
6,4285	0,195	1,363	1,572	1,935	0,503	181,0
8,5594	0,2596	1,515	1,580	1,938	0,652	186,0

### Anhang

#### Messungen am trans- $\beta$ -Dekalol, Schmp. 75° und $\alpha$ -Fenchol, Schmp. 47°

Die Molekulargewichtsbestimmungen dieser Alkohole wurden im Hinblick auf andere Arbeiten ausgeführt. Diese sollten die Erforschung von Zusammenhängen zwischen den aus klassischen Molekulargewichtsbestimmungen hergeleiteten Assoziationsgraden und den aus dielektrischen Messungen sich ergebenden Assoziationen bei Alkoholen zum Ziel haben. Die ebullioskopische Messung am trans- $\beta$ -Dekalol (Sdp. 240°) sollte insbesondere noch erkennen lassen, inwieweit Molekulargewichtsbestimmungen von Alkoholen, deren Siedepunkt über 200° liegt, durch die Flüchtigkeit der Alkohole gefälscht werden können. Es zeigt sich aus dem Gang des im Dampf befindlichen Beckmann-Thermometers, daß die Flüchtigkeit mit Benzol recht gering ist, mit Cyclohexan ist sie deutlich größer.

Die Assoziation des  $\alpha$ -Fenchols in Benzol ist bemerkenswerterweise die gleiche wie die des Isoborneols<sup>1)</sup>. Man darf aber daraus nicht schließen, daß die Konfiguration des  $\alpha$ -Fenchols der des Isoborneols entspricht, denn beim  $\alpha$ -Fenchol liegen die räumlichen Verhältnisse infolge der gem.

<sup>1)</sup> W. Biltz, Z. phys. Chem. 27, 529 (1898).

Dimethylgruppe anders als in der Borneolreihe. Am Modell läßt sich erkennen, daß durch das cis-ständige Methyl dieser Gruppe etwa dieselbe Abschirmung des Hydroxyls erreicht wird wie beim exo-ständigen Hydroxyl des Isborneols durch ein Methyl der gem. Dimethylgruppe in der Brücke.

Trans- $\beta$ -Dekalol 75°. Ebullioskopische Messungen in Benzol  
Lösungsmittel = 204,86 g

Substanz in g	Konz. in Mol-% <sub>00</sub>	$t$ Flüssig- keit	$t$ Dampf	Rieche- Vergleich	$\Delta t$	$M$
—	—	0,359	0,417	0,703	—	—
1,1252	0,0357	0,440	0,424	0,699	0,085	168,7
2,3193	0,0735	0,527	0,428	0,695	0,176	167,9
3,6256	0,1149	0,625	0,440	0,688	0,281	164,4
4,8645	0,1542	0,697	0,439	0,670	0,371	167,1
7,4308	0,2355	0,891	0,455	0,665	0,570	166,1

Lösungsmittel = 208,14 g

—	—	0,638	0,680	0,995	—	—
5,0121	0,1564	1,023	0,721	1,006	0,374	168,0
7,7870	0,2430	1,240	0,750	1,009	0,588	167,8

Trans- $\beta$ -Dekalol 75°. Ebullioskopische Messungen in Cyclohexan.

Lösungsmittel = 187,05 g

—	—	0,217	0,598	0,924	—	—
1,2812	0,0445	0,350	0,634	0,932	0,125	148,0
2,7687	0,0961	0,492	0,668	0,940	0,259	154,3
4,0567	0,1409	0,610	0,699	0,948	0,369	158,7
5,4591	0,1895	0,725	0,730	0,951	0,481	163,9
6,7057	0,2328	0,836	0,815	0,968	0,575	168,4
9,2970	0,3228	1,056	—	0,988	0,775	173,2

Lösungsmittel = 185,62 g

—	—	0,270	0,600	0,982	—	—
1,2378	0,0433	0,398	0,623	0,985	0,125	144,0
2,8559	0,0999	0,552	0,650	0,987	0,277	150,0
5,7174	0,2000	0,811	0,705	0,993	0,530	157,0
6,9812	0,2442	0,920	0,733	0,997	0,635	160,0
9,4977	0,3323	1,105	0,795	0,990	0,827	167,1

$\alpha$ -Fenchol. Kryoskopische Messungen in Benzol

Lösungsmittel in g	Substanz in g	Konz. in Mol-% <sub>00</sub>	$\Delta t$	$M$
1. 15,6087	0,1133	0,04713	0,250	148,7
	0,2766	0,1151	0,592	153,3
	0,4263	0,1773	0,872	160,4
	0,5701	0,2373	1,132	165,2
	0,8232	0,3425	1,574	171,5



$\alpha$ -Fenchol. Kryoskopische Messungen in Benzol (Fortsetzung)

Lösungsmittel in g	Substanz in g	Konz. in Mol- <sup>o</sup> / <sub>100</sub>	$\Delta t$	$M$
2. 15,3542	0,1580	0,0668	0,344	153,2
	0,2888	0,1222	0,618	155,9
	0,4652	0,1968	0,948	163,7

 $\alpha$ -Fenchol. Kryoskopische Messungen in Cyclohexan

1. 13,4341	0,1557	0,0753	1,390	166,8
	0,2887	0,1396	2,315	185,6
	0,4343	0,2100	3,205	201,8
2. 15,177	0,1601	0,0685	1,265	166,7
	0,2928	0,1253	2,146	179,8
	0,4492	0,1922	2,967	199,5
	0,6115	0,2617	3,696	218,0
	0,8730	0,3737	4,740	242,6