

Über den Einfluß des Lösungsmittels auf organische Reaktionen

Der Einfluß der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels auf das Verhältnis des Ortho- zum Paraisomeren bei der Nitrierung des Phenols

Von

J. Podkówka und A. Tarnawski

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule
Gleiwitz

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 18. Dezember 1958)

Es wurde Phenol mit gasförmigem NO_2 in organischen Lösungsmitteln und wäßrigen Lösungen mit verschiedenen Dielektrizitätskonstanten nitriert. Es wurde festgestellt, daß mit Ansteigen der Dielektrizitätskonstante die relative Menge an Paraisomeren in den Reaktionsprodukten zunimmt. Ferner versuchte man, die funktionelle Abhängigkeit zwischen dem „summarischen Dipolmoment“ der Reaktionsprodukte und der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels festzustellen.

Einleitung

Im Verlauf der letzten Jahre wurde in hunderten Arbeiten Erfahrungsmaterial über den Einfluß des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeit von chemischen Reaktionen gesammelt. Trotzdem fehlt auch weiterhin eine eindeutige und erschöpfende Kenntnis der Verknüpfung dieses Einflusses mit solchen Eigenschaften des Lösungsmittels, wie Dielektrizitätskonstante, Dipolmoment oder Viskosität. Nicht ausreichend wurde auch der steuernde Einfluß des Lösungsmittels bei Reaktionen behandelt, in deren Verlauf gleichzeitig verschiedene, meistens isomere Produkte entstehen können, z. B. o- und p-Substitution bei aromatischen Verbindungen.

In einer der ersten systematischen Arbeiten über dieses Thema¹

¹ A. Michael und H. Hibbert, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 1080 (1908).

wurde die enolisierende Wirkung von 16 verschiedenen L6sungsmitteln auf Dibenzoylacetylmethan untersucht sowie ihr Einflu6 auf das Gleichgewicht zwischen Enol- und Ketonformen erforscht. Die Autoren gelangten zu dem Schlu6, da6 die isomerisierende Kraft des L6sungsmittels nicht konstant ist, sondern vom Charakter des chemischen Desmotrops abh6ngt. *M. Busch* und *K. Schulz*² stellen fest, da6 das L6sungsmittel einen betr6chtlichen Einflu6 hat nicht nur auf die Geschwindigkeit der katalytischen Reduktion von Nitroverbindungen, sondern auch auf das Endprodukt. So ergibt z. B. in 6thylalkohol reduziertes Nitrobenzol fast ausschlie6lich Azoxybenzol, w6hrend man mit Methylalkohol unter gleichen Bedingungen Azobenzol erh6lt. Dieser Einflu6 h6ngt offensichtlich mit der Dielektrizit6tskonstante des Mediums zusammen, denn ein entsprechend verd6nnter 6thylalkohol verh6lt sich wie Methylalkohol. Bedauerlicherweise f6hrte man keine Reduktionen in anderen L6sungsmitteln durch, was jegliche allgemeinen Schlu6folgerungen, wenn auch nur f6r die untersuchten Reaktionen, unm6glich macht.

Andererseits wurde bei der Erforschung der Rolle eines L6sungsmittels bei der *Friedel-Crafts*-Reaktion³ festgestellt, da6 das L6sungsmittel nur einen geringen Einflu6 auf das Verh6ltnis der Isomeren aus6bt, daf6r einen relativ gro6en auf die Gesamtausbeute.

Wir haben begonnen, den steuernden Einflu6 von L6sungsmitteln auf eine ganze Reihe von Reaktionen systematisch zu untersuchen mit der Absicht, wenn dies erreichbar ist, irgendwelche allgemeinen Gesetzm66igkeiten zu finden und theoretisch die Rolle des L6sungsmittels zu begr6nden.

Als erste Reaktion w6hlten wir die Nitrierung von Phenol. Diese Reaktion verl6uft leicht und schnell, ihr Substrat ist in allen gew6hlten L6sungsmitteln leicht l6slich, und die Produkte lassen sich verh6ltnism66ig leicht trennen und analysieren. Bei Anwendung von Nitriers6ure ($H_2SO_4 + HNO_3$) erfolgt die Nitrierung in Wasserphase sowohl im Falle eines homogenen wie auch eines heterogenen Gemisches⁴.

Deshalb hat *F. Arnall*⁵ beim Nitrieren von Phenol mit 10% Salpeters6ure unter Verwendung verschiedener L6sungsmittel keine Unterschiede in der Menge von *o*- und *p*-Nitrophenol feststellen k6nnen. Wenn jedoch die Reaktion nur in fl6ssiger Phase erfolgt, also im Falle des Nitrierens von Phenol, das im gegebenen L6sungsmittel gel6st wird, mit gasf6rmigem NO_2 , dann 6bt dieses L6sungsmittel einen bedeutenden steuernden Einflu6 aus⁶.

² *M. Busch* und *K. Schulz*, Ber. dtsh. chem. Ges. **62** B, 1458 (1929).

³ *A. Eitel* und *R. Fiella*, Mh. Chem. **79**, 112 (1948).

⁴ *J. A. Hetherington* und *I. Masson*, J. Chem. Soc. [London] **1933**, 105.

⁵ *F. Arnall*, J. Chem. Soc. [London] **125**, 811 (1924).

⁶ *L. Monti*, *V. Martello* und *F. Valente*, Gazz. chim. ital. **66**, 31 (1936).

Experimenteller Teil

Reagenzien: Phenol, chemisch rein (Handelspräparat) wurde zweimal destilliert, Fraktionen in den Grenzen von 181,5—182,5 ergebend. Erstarrungstemperatur: 42,7° C. Alle Lösungsmittel wurden getrocknet, destilliert und erneut in der in Tab. 1 angegebenen Weise getrocknet. Nitromethan

Tabelle 1

Lfd. Nr.	Lösungsmittel	Siedeintervall	n_D^{20} exper.	n_D^{20} Lit.	Entwässert mit
1.	CCl ₄	75,8— 76,0	1,4608	1,4604	Silikagel
2.	C ₆ H ₆	79,0— 79,2	1,5007	1,5012	Silikagel
3.	Benzin	87,0—100,0	—	—	Silikagel
4.	(C ₂ H ₅) ₂ O	33,9— 34,2	1,3540	1,3527	Silikagel
5.	CHCl ₃	60,1— 60,4	1,4457	1,4461	Silikagel
6.	CH ₃ COOH	117,8—118,3	1,3731	1,3715	CaSO ₄
7.	(CH ₃) ₂ CO	55,7— 55,8	1,3601	1,3602	CaSO ₄
8.	CH ₃ CN	59,2— 59,7	—	—	CaSO ₄
9.	CH ₃ NO ₂	100,2—100,5	1,3820	1,3815	Silikagel
10.	HCOOH	104,5—105,5	1,3710	1,3714	CaSO ₄
11.	H ₂ O				
12.	n-C ₅ H ₁₁ OH	136,1—136,8	1,4115	1,4100	CaSO ₄
13.	n-C ₃ H ₇ OH	95,7— 95,9	1,3858	1,3856	CaSO ₄
14.	C ₂ H ₅ OH	77,5— 77,7	1,3639	1,3614	CaSO ₄
15.	CH ₃ OH	64,0— 64,2	1,3419	1,3305	CaSO ₄

wurde nach *A. J. Vogel* (Text-Book of Practical Organic Chemistry) dargestellt. Für alle Lösungsmittel wurde die Reinheit durch den Brechungskoeffizienten orientierend bestimmt. Durch Abkühlung des gasförmigen NO₂ auf — 10° C erhielt man flüssiges NO₂, das mit Silikagel getrocknet wurde.

Nitrierung

In dem Gefäß 1 (Abb. 1) wurden 2 g Phenol in 60 ml Lösungsmittel aufgelöst. Das Gefäß wurde verschlossen und in einen Thermostaten gestellt. Nachdem die Temperatur der Lösung 14° C erreicht hatte, wurden in den Kolben 2 in einem zweiten Thermostaten bei 18° C 3,5 ml flüssiges N₂O₄ eingetropft, was einem dreifachen Überschuß entspricht.

Das Verdampfen des N₂O₄ dauerte etwa 1 Stde., wobei die Temperatur der nitrierten Lösung 16° C nicht überschritt. Daraufhin wurde zwecks Druckausgleichs Hahn 3 geöffnet und die Lösung im Thermostaten 1 Stde. umgerührt. Dann erfolgte das Übergießen der Lösung in den Destillierkolben unter Hinzufügung von 20 ml m/1-Schwefelsäure sowie die Destillation des Ortho-isomeren mit Wasserdampf. Die Destillation wurde stets bis zur gleichen Menge des Destillats (300 ccm) durchgeführt. Destillationsversuche

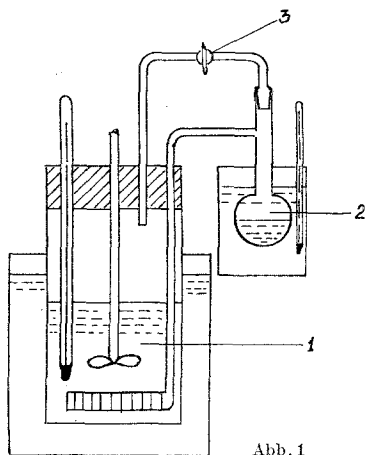


Abb. 1

an Mischungen reiner o- und p-Nitrophenolpraparate zeigten, daß bei Einhaltung gleicher Bedingungen reproduzierbare Resultate erhalten werden.

Analytisches

Zwecks Bestimmung des o- und p-Nitrophenols wurde die bromometrische Methode gewählt. Versuche an reinen Präparaten haben gezeigt, daß auf diesem Wege Nitrophenole bestimmt werden k6nnen, wobei Abweichungen in der Bestimmung in den Konzentrationsgrenzen des Phenols von 0,003—0,02 g in 20 ml-Proben 5% nicht berschreiten (Tab. 2).

Tabelle 2

o- und p-Nitrophenol (mg/20 ccm)	Gefundene Mengen in mg		Bestimmungsfehler in %	
	Ortho	Para	Ortho	Para
1,0	1,12	1,43	+ 11,2	+ 14,3
2,0	2,13	2,17	+ 6,5	+ 8,4
3,0	3,13	3,18	+ 4,3	+ 5,1
5,0	5,18	4,93	+ 3,6	— 1,4
10,0	9,77	10,27	— 2,3	+ 2,7
15,0	15,21	15,56	+ 1,4	+ 3,7
20,0	19,24	19,10	— 3,8	— 4,5
25,0	23,70	23,40	— 5,2	— 6,4
35,0	32,40	31,80	— 7,4	— 9,1

Bei der Bestimmung des Para-Isomeren aus einer L6sung, die außer Harzen weder ein L6sungsmittel noch gel6stes NO₂ enthielt, wurde wie folgt verfahren. Die Probe wurde mit einer Mischung von KBr und n/10 KBrO₃ in einem sauren Medium bromiert; nach 15 Minuten wurde KJ hinzu-

Tabelle 3

o-Nitrophenol Abgemessene Menge in mg	Gefundene Menge des o-Nitrophenols bei Verdampfung		Bestimmungsfehler in % bei Verdampfung	
	an der Luft	in der Kolonne	an der Luft	in der Kolonne
5	5,12	4,92	+ 2,4	— 1,6
10	10,21	10,09	+ 2,1	+ 0,09
15	15,19	14,83	+ 1,3	— 1,1

gefügt und das Jod mit n/10 Thiosulfat titriert. In den Fällen, in welchen das Destillat neben dem Ortho-Isomeren L6sungsmittel und Stickoxyde enthielt, wurde die Bestimmungsweise der Art des L6sungsmittels angepaßt. Bei den L6sungsmitteln 1, 2, 3, 4, 5, 9 und 12 (Tab. 1) befand sich das Ortho-nitrophenol nach der Destillation in zwei flüssigen Phasen; die Bestimmung wurde in jeder Phase getrennt vorgenommen. Im Falle eines organischen L6sungsmittels wurde die Probe in eine chromatographische mit Aluminiumoxyd beschickte Glasr6hre gegossen, das L6sungsmittel im Luftstrom entfernt, das adsorbierte Ortho-nitrophenol mit Wasser eluiert und die Bestimmung bromometrisch durchgeführt.

Bei solchen Verfahren überschreitet der Bestimmungsfehler nicht 2%, was aus der Tab. 3 am Beispiel des Benzols hervorgeht.

Die Bestimmung in einer Wasserphase, die ein organisches L6sungsmittel nebst Stickoxyden enthielt, wurde bei 0° C durchgeführt, um eine

Tabelle 4

Lfd. Nr.	Lösungsmittel	Dielekt.-Konstante D	Dipolmoment	Ortho %	Para/Ortho	Ausb. (% d. Th.)
1.	CCl_4	2,22	0	66,03	0,52	55,2
2.	C_6H_6	2,28	0	65,50	0,52	57,5
3.	Benzin	—	—	54,50	0,82	63,2
4.	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	4,38	1,18	51,80	0,93	73,2
5.	CHCl_3	4,84	1,15	62,60	0,59	53,3
6.	CH_3COOH	6,13	1,73	31,80	2,10	68,3
7.	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	21,45	2,95	38,10	1,63	74,2
8.	CH_3CN	38,80	3,94	43,70	1,30	71,3
9.	CH_3NO_2	39,40	3,54	32,15	2,01	58,1
10.	HCOOH	57,00	2,10	20,40	3,93	75,4
11.	H_2O	80,40	1,84	5,28	18,60	73,9
12.	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	16,00	1,65	43,70	1,19	82,8
13.	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	22,00	1,64	45,10	1,21	75,7
14.	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	25,00	1,70	50,60	1,04	71,4
15.	CH_3OH	31,20	1,69	70,00	0,42	96,4

eventuelle Oxydation bzw. Substitution des Lösungsmittels zu vermeiden. Die Bestimmung wurde in einer CO_2 -Atmosphäre vorgenommen, um einer katalytischen Oxydation des Jods vorzubeugen.

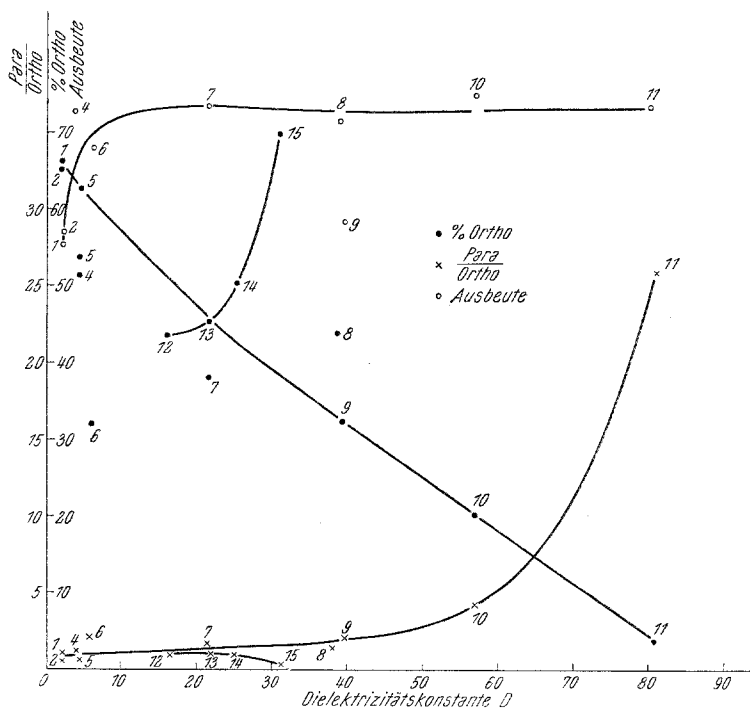


Abb. 2

Bei den L6sungsmitteln 6, 8, 10, 13, 14 und 15 befindet sich das o-Nitrophenol in *einer* fl6ssigen Phase, die Titration wurde bei 0° C und in CO₂-Atmosphäre durchgef6hrt.

In diesen F6llen wurden vorher Versuche gemacht, ob n6mlich das mit Wasser gemischte L6sungsmittel nicht mit Brom reagiert. Von den genannten L6sungsmitteln wurde nur Azeton von Brom angegriffen; deshalb entfernte man es in der chromatographischen Aluminiumoxydkolonne, 6hnlich wie die unpolaren L6sungsmittel.

Die Versuchsergebnisse sind aus Tab. 4 und Abb. 2 ersichtlich.

Wie aus der Fragestellung dieser Arbeit hervorgeht, soll der steuernde Einfluß des L6sungsmittels eine Funktion seiner Dielektrizit6tskonstante

Tabelle 5

Lfd. Nr.	L6sungsmittel	Dielekt.-Konstante ** D	Ortho %	Para/Ortho	Ausb. (% d. Th.)
	CH ₃ COOH	6,1	34,0	1,9	73,9
I.	CH ₃ COOH, 95,05 proz. *	9,7	30,2	2,3	73,6
II.	CH ₃ COOH, 90,20 proz. *	13,3	29,3	2,4	76,6
III.	CH ₃ COOH, 80,70 proz. *	20,3	26,9	2,7	75,0
IV.	CH ₃ COOH, 70,90 proz. *	27,6	17,2	4,8	74,5
V.	CH ₃ COOH, 60,30 proz. *	35,3	13,0	6,7	73,0
VI.	CH ₃ COOH, 50,60 proz. *	42,5	10,5	8,5	73,1
VII.	CH ₃ COOH, 41,20 proz. *	49,4	6,5	14,3	74,3
VIII.	CH ₃ COOH, 20,60 proz. *	65,1	4,7	19,5	75,6
	H ₂ O	80,4	3,6	26,6	73,0
	(CH ₃) ₂ CO	21,5	38,1	1,6	74,2
IX.	(CH ₃) ₂ CO; 44 proz.	54,2	17,3	4,8	69,5
	HCOOH	57,0	20,4	3,9	75,4
X.	HCOOH, 55,5 proz.	67,2	6,9	13,6	76,9
XI.	0,02 m KCl	92,0	2,2	45,2	63,0

* Gewichts-% ** Die unter Voraussetzung der Additivit6t berechnete Dielektrizit6tskonstante

sein. Da die Dielektrizit6tskonstante ann6hernd der L6sungszusammensetzung proportional ist, wurde eine Serie von Nitrierversuchen von Phenol in Mischungen von Wasser mit Essigs6ure durchgef6hrt, was einen Bereich der Dielektrizit6tskonstanten von 6—80 ergibt. Außerdem wurden zwei Nitrierversuche in w6ssriger L6sung von Azeton bzw. Ameisens6ure ausgef6hrt, wie auch in KCl-L6sung mit einer Dielektrizit6tskonstante von etwa 92 (Lomdolt-B6rnstein).

Die Ergebnisse dieser Messungen gehen aus Tabelle 5 und Abb. 3 hervor.

Er6rterung der Versuchsergebnisse

Aus Tab. 4 ist ersichtlich, daß mit dem Ansteigen der Dielektrizit6tskonstante auch das Verh6ltnis Para:Ortho ansteigt, u. zw. von 0,52 bis 3,93 bei Ameisens6ure und 26,6 bei Wasser. Es steigt gleichfalls die Ausbeute an, wobei sie f6r alle polaren L6sungsmittel, beginnend von 6ther, aber mit Ausnahme der Nitromethans, gr6ßer als im Falle der unpolaren L6sungsmittel, ist.

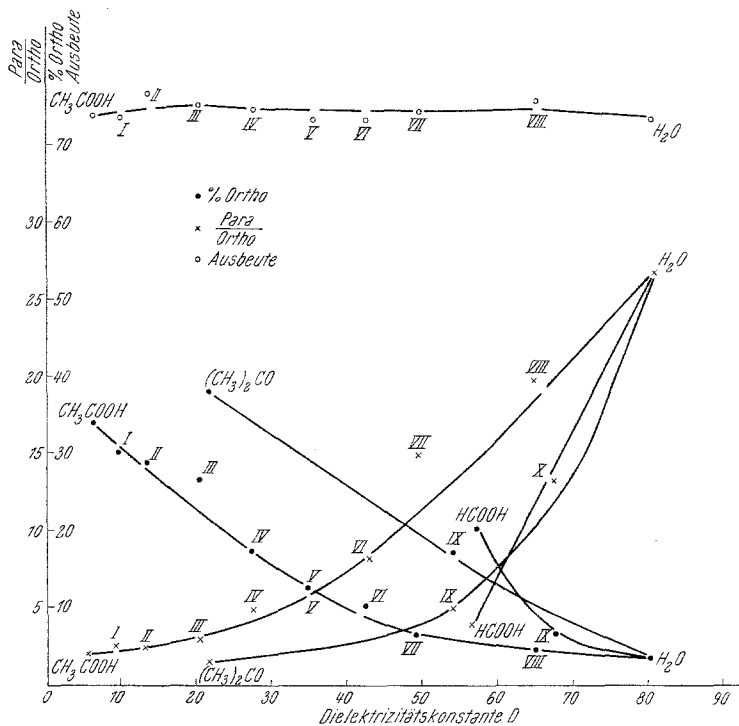
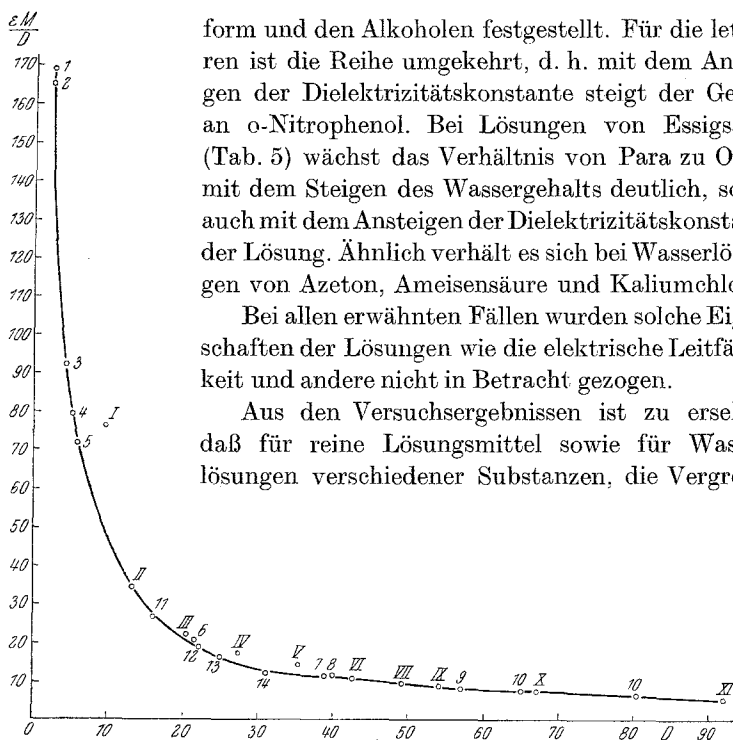


Abb. 3

Gewisse Abweichungen von der Abhängigkeit der Orthomenge von der Dielektrizitätskonstanten wurden bei Essigsäure, Azetonitril, Chloro-

Tabelle 6

Lfd. Nr.	Lösungsmittel	D	$\mu_0 \cdot x$	$\mu_p (100-x)$	$\Sigma\mu$	$\frac{\Sigma\mu}{D}$	$\lg \frac{\Sigma\mu}{D}$	$\lg D$
1.	CCl ₄	2,22	203	173	373	169,0	2,229	0,346
2.	C ₆ H ₆	2,28	204	171	375	165,0	2,218	0,358
4.	(C ₂ H ₅) ₂ O	4,38	161	242	403	92,0	1,964	0,641
5.	CHCl ₃	4,84	194	188	382	79,0	1,898	0,685
6.	CH ₃ COOH	6,13	98	342	440	72,0	1,857	0,788
7.	(CH ₃) ₂ CO	21,45	118	311	429	20,0	1,301	1,332
8.	CH ₃ CN	38,80	135	282	417	11,0	1,032	1,589
9.	CH ₃ NO ₂	39,40	100	340	440	11,2	1,048	1,644
10.	HCOOH	57,00	63	398	461	8,1	0,908	1,756
11.	H ₂ O	80,40	16	475	491	6,1	0,788	1,905
12.	n-C ₅ H ₁₁ OH	16,00	136	282	418	26,2	1,418	1,204
13.	n-C ₂ H ₇ OH	22,00	140	275	415	18,9	1,246	1,343
14.	C ₂ H ₅ OH	25,00	157	248	405	16,2	1,210	1,398
15.	CH ₃ OH	31,20	217	151	368	11,8	1,072	1,494

Abb. 4; statt $\frac{\epsilon M}{D}$ lies $\frac{\Sigma \mu}{D}$

Dielektrizitätskonstante einen deutlichen Einfluß auf die Vergrößerung der Verhältnisse des Para- zum Ortho-Isomeren ausübt.

Tabelle 7

Lfd. Nr.	Lösungsmittel	D	$\mu_0 \cdot x$	$\mu_p (100-x)$	$\Sigma \mu$	$\frac{\Sigma \mu}{D}$	$\lg \frac{\Sigma \mu}{D}$	$\lg D$
	CH ₃ COOH	6,1	105,0	332	437	71,0	1,851	0,787
I.	CH ₃ COOH, 95,1 proz.	9,7	94,0	351	445	76,0	1,663	0,986
II.	CH ₃ COOH, 90,2 proz.	13,3	91,0	354	445	34,0	1,531	1,122
III.	CH ₃ COOH, 80,7 proz.	20,3	84,0	367	451	22,0	1,342	1,307
IV.	CH ₃ COOH, 70,9 proz.	27,6	53,0	416	469	17,0	1,230	1,439
V.	CH ₃ COOH, 60,3 proz.	35,3	40,0	436	476	14,0	1,146	1,562
VI.	CH ₃ COOH, 50,6 proz.	42,5	33,0	449	482	11,0	1,041	1,628
VII.	CH ₃ COOH, 41,2 proz.	49,4	17,0	469	486	9,9	0,993	1,694
VIII.	CH ₃ COOH, 20,6 proz.	65,1	14,0	478	493	7,6	0,879	1,814
	H ₂ O	80,4	16,0	475	491	6,1	0,788	1,905
IX.	(CH ₃) ₂ CO, 44 proz.	54,2	54,0	415	469	8,0	0,903	1,734
X.	HCOOH, 55,5 proz.	67,2	21,0	467	488	7,3	0,863	1,828
XI.	0,02 m KCl	92,0	6,8	490	497	5,4	0,732	1,964

Wie aus den Versuchsergebnissen zu ersehen ist, steigt mit dem Anwachsen der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels „das summarische Dipolmoment“ der Reaktionsprodukte, berechnet gemäß Formel:

$$\Sigma\mu = \mu_0x + \mu_p(100 - x)$$

wo μ_0 das Dipolmoment des o-Nitrophenols, μ_p das Dipolmoment des p-Nitrophenols und x der prozentuelle Gehalt von o-Nitrophenol in den Mischungsprodukten ist.

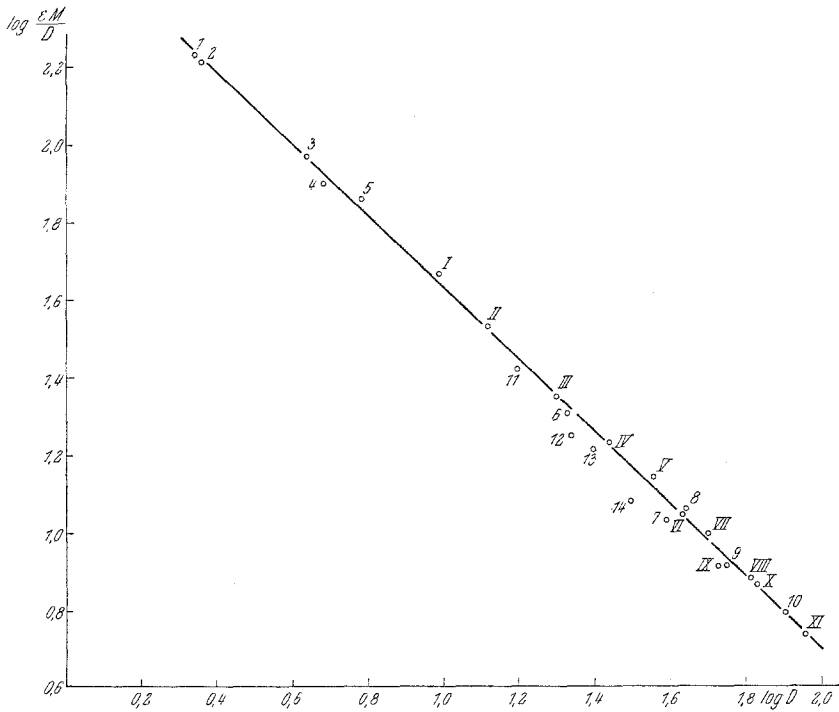


Abb. 5; statt $\frac{\epsilon M}{D}$ lies $\frac{\Sigma\mu}{D}$

Die Abhängigkeit $\frac{\Sigma\mu}{D} = f(D)$ ist in Abb. 4 dargestellt.

Wenn man daraufhin ein Diagramm zeichnet, in dem eine Achse $\log \frac{\Sigma\mu}{D}$, die andere hingegen $\log D$ dargestellt, erhält man eine Gerade, auf der sich sämtliche Versuchsergebnisse der Messung befinden, u. zw. sowohl diejenigen an reinen Lösungsmitteln, wie auch die an Mischungen (Tab. 6 und 7 und Abb. 5).

Die Abhängigkeit des Dipolmoments von der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels stellt folgende Gleichung⁷ dar:

$$\mu_r = \mu_p \left(1 + A \cdot \frac{D - 1}{D + 2} \right)$$

wo μ_r das Moment des Moleküls im Lösungsmittel mit der Dielektrizitätskonstante D , μ_p das Moment desselben Moleküls im Dampfzustand und A die Charakteristikkonstante der gegebenen Substanz ist.

Die aus dieser Gleichung berechnete Abhängigkeit $\log \frac{\mu_r}{D} = f(\log D)$ ergibt ebenfalls eine Gerade, aber nur für mehr kleine A -Werte. Die Position dieser Geraden ist von μ_p , ihre Neigung dagegen von der Konstante A abhängig. Es ist bekannt, daß die Berechnung der Konstante A , die von den Molekulardimensionen abhängig ist, nur in einigen einfachsten Fällen durchgeführt werden kann. Gegenwärtig werden Versuchsarbeiten zwecks Bestätigung dieser Regelmäßigkeit in anderen Reaktionen durchgeführt, was eine breitere, theoretische Behandlung des Problems ermöglichen soll.

Schlüsse

Auf Grund der Versuchsergebnisse ist zu ersehen, daß in der geprüften Nitrierungsreaktion des Phenols in verschiedenen Lösungsmitteln und Lösungen die Dielektrizitätskonstante des Mediums einen entscheidenden Einfluß auf das Verhältnis des Ortho- und Para-Isomeren ausübt.

Wir danken bestens Herrn Prof. Dr.-Ing. *Wacław Leśniński* und Herrn Prof. Dr.-Ing. *Zdzisław Sokalski* für die wohlwollende und erschöpfende Kritik dieser Arbeit.

⁷ *S. Glasstone*, Textbook of Physical Chemistry, New York, 1947.