



C10021
75147

P1020
4207

Bibliotheek TU Delft
P 1020 4207



C 217514

DE BEREIDING VAN DE TRICHLOORNITRO- EN
DE TRINITROBENZOLEN EN DE INWERKING
VAN NATRIUMMETHYLAAT DAAROP.

DE BEREIDING VAN DE TRICHLOR- NITRO- EN DE TRINITROBENZOLEN EN DE INWERKING VAN NATRIUM- METHYLAAT DAAROP.

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DEN
GRAAD VAN DOCTOR IN DE TECHNISCHE
WETENSCHAP AAN DE TECHNISCHE HOOG-
SCHOOL TE DELFT, OP GEZAG VAN DEN
RECTOR-MAGNIFICUS, Dr. M. DE HAAS, HOOG-
LEERAAR IN DE AFDEELING DER ALGEMEENE
WETENSCHAPPEN, VOOR EEN COMMISSIE UIT
DEN SENAAT TE VERDEDIGEN OP DONDERDAG
15 APRIL 1920, DES NAMIDDAGS TE 3 UUR, DOOR
FREDERIK ERNST VAN HAEFTEN, SCHEIKUNDIG
===== INGENIEUR, GEBOREN TE PADANG. =====



AAN MIJNE OUDERS
EN AAN MIJNE VROUW.

Bij het beëindigen van dit proefschrift is het mij eene behoefte, U, Hooggeleerde HOLLEMAN, dank te zeggen voor de wijze waarop ik aan Uw Laboratorium dit onderzoek mocht verrichten.

Uwe welwillende voorlichting, maar ook het opwekkend voorbeeld van de in Uw laboratorium bestaande werkwijze, zullen mij steeds in aangename herinnering blijven.

Dat Gij, Hooggeleerde BÖESEKEN, bereid waart, mijn Promotor te zijn, stel ik op hoogen prijs. Voor het aandeel dat gij gehad hebt bij het redigeeren van dit boekje en voor Uwe vriendelijke belangstelling gedurende het onderzoek, breng ik U mijn welgemeenden dank.

INLEIDING.

Sedert geruimen tijd is het gedrag der nitro- en chloorbenzol-substitutie producten t. o. v. natriummethylaat aan het Organisch-chemisch Laboratorium der Gemeente Universiteit te Amsterdam in studie genomen. Werd hier mede door wijlen Prof. LOBRY DE BRUYN en diens leerlingen STEGER en LULOFS een aanvang gemaakt, Prof. HOLLEMAN heeft dit onderzoek systematisch voortgezet en de resultaten hiervan zijn neergelegd in een aantal dissertaties, t. w. die van DE MOOY, TER WEEL, DE LANGE en DEN HOLLANDER. Er werd mij door Prof. HOLLEMAN opgedragen, de inwerking van natriummethylaat op de zes trichloornitro- en op de drie trinitrobenzolen, te bewerken.

In overleg met Prof. BÖESEKEN zijn de uitkomsten van dit onderzoek in dit proefschrift te boek gesteld.

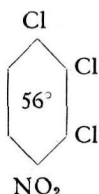
I^e AFDEELING.

DE TRICHOORNITROBENZOLEN EN HUNNE
OMZETTINGEN MET NATRIUMMETHYLAAT.

HOOFDSTUK I.

Historisch overzicht van de bereidingen der trichloornitrobenzolen.

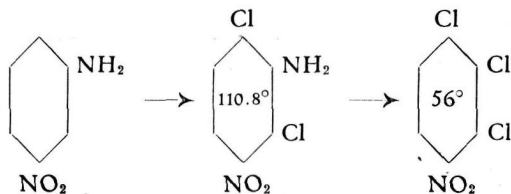
A. Trichloornitrobenzol 1. 2. 3. 4. ($\text{NO}_2 = 1$). ¹⁾



BEILSTEIN en KURBATOW ²⁾ hebben deze stof het eerst bereid door vic. trichloorbenzol met sterk salpeterzuur (s.g. 1,52) te behandelen.

Het configuratiebewijs werd door hen geleverd door dat het, uit dit trichloornitrobenzol na reductie verkregen, trichlooraniline (smpt 67.5°) identiek is met het, door hen langs een andere weg verkregen, trichlooraniline, waaruit zij het uitgangspanduct, vic. trichloorbenzol, bereid hebben ³⁾.

KÖRNER en CONTARDI ⁴⁾ hebben dit isomeer verkregen volgens onderstaande schema, uitgaande van m. nitraniline:



¹⁾ In het vervolg zal bij de aanduiding der isomere trichloornitrobenzolen steeds $\text{NO}_2 = 1$ geschreven worden.

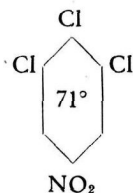
²⁾ A **192**, 235 (1878).

³⁾ A. **192**, 234 (1878).

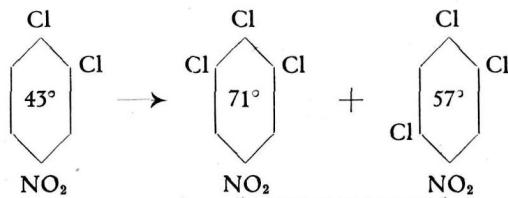
⁴⁾ Atti R Accad dei Lincei [5] **18**, I, 93 (1909); C **1909**, I, 1156.

70 gram nitraniline, opgelost in 900 gr. azijnzuur, werden bij 40° met 300 gr. sterk zoutzuur en vervolgens met een calciumhypochloriet oplossing behandeld, welke 6.5 — 7.5 % actief chloor bevatte. Het reactieproduct werd geäcetyleerd, daarna door verhitting met sterk H_2SO_4 bij 140° ontacetyleerd en zoo het dichloornitraniline verkregen met een smpt: 110.8° . Dit werd door diazoteeren en afsplitsen van stikstof op de bekende wijze in het vicinale trichloornitrobenzol 1. 2. 3. 4. smpt. 56° overgevoerd.

B. Trichloornitrobenzol 1. 3. 4. 5.



COHEN en BENNETT ¹⁾ hebben getracht, dit isomeer te bereiden door 1. 2. 4. dichloornitrobenzol te chloreeren met behulp van antimoonchloride als katalysator; zij leiden daartoe bij 100° een chloorstroom in het gesmolten dichloornitrobenzol en SbCl_3 . Zij verkregen een olie (waarschijnlijk een mengsel) waaruit zij geen zuiver product vermochten af te scheiden:



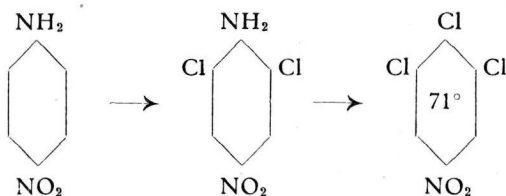
KÖRNER en CONTARDI ²⁾ hebben dit isomeer verkregen door diazoteeren van 2.6 dichloor-, 4 nitraniline; na om

¹⁾ Soc. **87**, 324 (1905); C **1905** I, 1315.

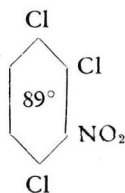
²⁾ Atti R. Accad dei Lincei [5] **22**, I, 823 (1913); C **1913**, II, 1039.

kristalliseeren van het ruwe product uit alcohol waren het lichtgeel gekleurde prismatische kristallen, welke bij 72.5° (?) smolten; weinig vluchtig met waterdamp.

Voor de bereiding volgens onderstaand schema, geeft HOLLEMAN¹⁾ een gedetailleerd voorschrift, waar dit isomeer tussenproduct is voor de bereiding van vic. trichloornitrobenzol:



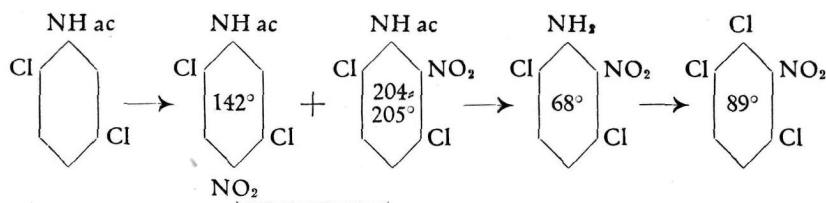
C. Trichloornitrobenzol 1. 2. 3. 6.



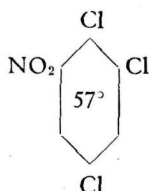
BEILSTEIN en KURBATOW²⁾ hebben de acetylverbinding van 3,6 dichlooraniline genitreerd en de twee isomere dichloornitranilines, welke hierbij ontstaan, door extractie met kokenden benzol in een Soxhlet-apparaat gescheiden. Het bij 204° – 205° smeltende 3,6 dichloor-, 2-nitroacetaanilide was in benzol moeilijk oplosbaar. Na verzeeping van dit anilide werd hieruit volgens onderstaand schema het trichloornitrobenzol met een smeltpunt 89° verkregen, als kleurloze naaldjes, gemakkelijk oplosbaar in alcohol, minder gemakkelijk in ligroïne.

¹⁾ Rec. **37**, 366 (1918).

²⁾ A **192**, 232 (1878).



D. Trichloornitrobenzol 1. 2. 4. 5.



LE SIMPLE¹⁾ heeft deze verbinding verkregen door assym. trichloorbenzol zoolang met rookend salpeterzuur te koken, totdat geen oliedruppels meer zichtbaar zijn en alles in oplossing is gegaan. Hij vermocht haar blijkbaar niet zuiver te verkrijgen daar hij geen smeltpunt opgeeft. VOHL²⁾ heeft de publicatie van LE SIMPLE nagewerkt, omdat hij hierin bij de berekening van de analyse een fout vond.

JUNGFLEISCH³⁾ heeft op analoge wijze met rookend salpeterzuur gewerkt en geeft een smpt. 57° op.

BEILSTEIN en KURBATOW⁴⁾ verhitten assym. trichloorbenzol met rookend salpeterzuur totdat alles in oplossing gaat.

P. COHN en A. FISCHER⁵⁾ nitreeren assym. trichloorbenzol door 5 gr. trichloorbenzol intensief te schudden met een mengsel van 10 c.c., vooraf door verhitting ontkleurd, rookend salpeterzuur en 20 c.c. geconc. zwavelzuur

¹⁾ A. **137**, 123 (1866).

²⁾ J. f. pr. Chem. [1] **99**, 371 (1866), Z. f. Chem. **1867**, 122.

³⁾ Jb. **1868**, 351.

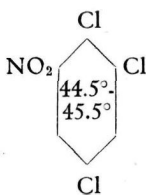
⁴⁾ A **192**, 232 (1878).

⁵⁾ W, Monatshefte **21**, 279 (1900).

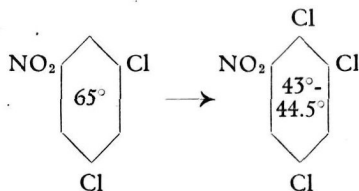
bij een temperatuur welke 35° niet overschrijdt. Zij vinden een smpt. 55° .

COHEN en BENNETT¹⁾ hebben dit isomeer verkregen door dichloornitrobenzol 1. 2. 5 ($\text{NO}_2 = 1$) bij 130° te chloreeren met antimoonpentachloride als katalysator. Zij hebben een smpt 55° gevonden en dit isomeer geïdentificeerd door het over te voeren in 1. 2. 4. 5. tetrachloorbenzol.

E. Trichloornitrobenzol 1. 2. 3. 5.



Dit isomeer is door COHEN en BENNETT²⁾ bereid uit 1. 3. 5. dichloornitrobenzol door dit met antimoonpentachloride als katalysator te chloreeren bij 130° .



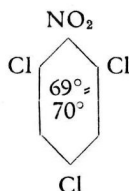
Indien het intredend Cl atoom zich in den kern van het symm. dichloornitrobenzol tusschen de beide Cl atomen plaatst, zouden zij het trichloornitrobenzol 1. 3. 4. 5 verkrijgen, dat zij ook reeds langs anderen weg bereid hadden. Daar dit niet het geval was, moet dus noodzakelijkerwijs het trichloornitrobenzol 1. 2. 3. 5 ontstaan zijn. Na reiniging van het reactieproduct wordt het in vacuo gedestilleerd. Het destillaat wordt gedeeltelijk vast en dit blijkt hexachloorbenzol te zijn, zoodat ook hier een geval werd

³⁾ Soc. **87**, 325 (1905), C **1905**, [I], 1315.

⁴⁾ Soc. **87**, 326 (1905), C **1905** [I], 1315.

waargenomen van verdringing van een nitrogroep door een Cl-atoom. Uit de overblijvende olie wordt door gefractioneerde krystallisatie een bij 43—44.5° smeltend product verkregen. Deze onderzoekers geven geen opbrengst op, evenmin eene analyse van het door hen bereide product; ook wordt de karakteristieke kanariegele kleur der stompe krystalzuiltjes (uit methylalcohol) niet door hen aangeduid. Waar zij hexachloorbenzol als bijproduct vonden, had een Cl-bepaling niet achterwege mogen blijven.

F. Trichloornitrobenzol 1. 2. 4. 6.



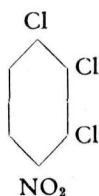
BEILSTEIN en KURBATOW ¹⁾ hebben dit isomeer bereid door symm. trichloorbenzol in sterk salpeterzuur (s.g. 1.52) te koken tot dat alles in oplossing is gegaan. Zij krystalliseeren uit kokenden alcohol om en verkrijgen kleurloze, korte naaldjes met een smpt. 69°—70°.

¹⁾ A. **192**. 233 (1878).

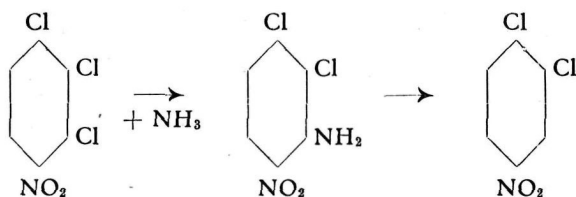
HOOFDSTUK II.

Historisch overzicht van de omzettingen producten der trichloornitrobenzolen.

A. Trichloornitrobenzol 1. 2. 3. 4.



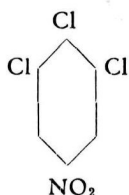
BEILSTEIN en KURBATOW¹⁾ hebben dit isomeer met alcoholische ammoniak op 210° verhit en vastgesteld, dat het reactieproduct bestaat uit een dichloornitraniline met een smpt. 162°—163°, dat door behandeling met aethylnitriet werd omgezet in *o*-dichloornitrobenzol 1. 2. 4, met een smpt. 43°, volgens het schema:



Onder den invloed van alcoh. ammoniak is dus het *o*-standig Cl-atoom t.o.v. de nitrogroep beweeglijk.

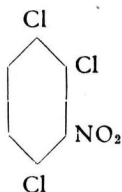
¹⁾ A. **192**, 235 (1878).

B. Trichloornitrobenzol 1. 3. 4. 5.



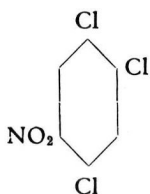
Met dit isomeer zijn tot heden geen omzettingen verricht.

C. Trichloornitrobenzol 1. 2. 3. 6.



In de chemische litteratuur vindt men geen enkele opgave omtrent omzettingen met dit isomeer verricht.

D. Trichloornitrobenzol 1. 2. 4. 5.

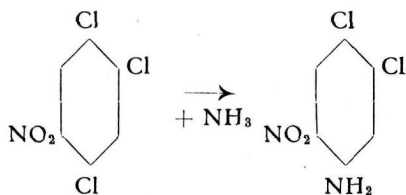


LE SIMPLE¹⁾ heeft dit isomeer met alcoholische kali behandeld en met zwavelammonium. Hij constateerde, dat in beide gevallen omzetting plaats vond, doch heeft de rood gekleurde omzettingen producten niet kunnen identificeren.

¹⁾ A. 137, 124 (1866).

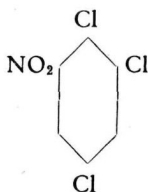
JUNGFLEISCH¹⁾ vermeldt, dat het trichloornitrobenzol 1. 2. 4. 5 door alcoholische kali sterk aangegrepen wordt, onder vorming van een product, dat volgens hem, naar alle waarschijnlijkheid, uit »azoxybenzide trichlorée» bestaat.

BEILSTEIN en KURBATOW²⁾ hebben dit isomeer met alcoholische ammoniak in een toegesmolten buis verhit en constateeren substitutie van een *o*-standig chlooratoom t.o.v. nitrogroep:



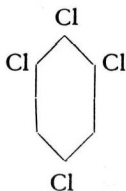
Zij geven geen temperatuur op waarbij gewerkt is, evenmin het smpt. van het dichloornitraniline.

E. Trichloornitrobenzol 1. 2. 3. 5.



Met dit isomeer zijn tot nog toe geen omzettingen verricht.

F. Trichloorbenzol 1. 2. 4. 6.

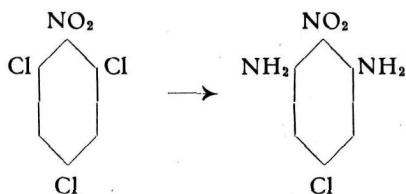


¹⁾ A. d. chim. et ph. [4] **15**, 274 (1868), Jb. **1868**, 351.

²⁾ A. **192**-231. (1878).

BEILSTEIN en KURBATOW¹⁾ hebben dit isomeer met een overmaat alcoholische ammoniak gedurende meerdere dagen verhit op 200° in een toegesmolten buis. Het reactieproduct werd in water uitgegoten, en na gedroogd te zijn, uit zwavelkoolstof of ligroïne omgekristalliseerd.

Zij verkregen een nitrochlorphenyleendiamine van onderstaande configuratie, smpt. 192°-194°.

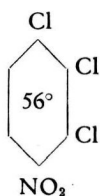


¹⁾ A. 192, 233 (1878).

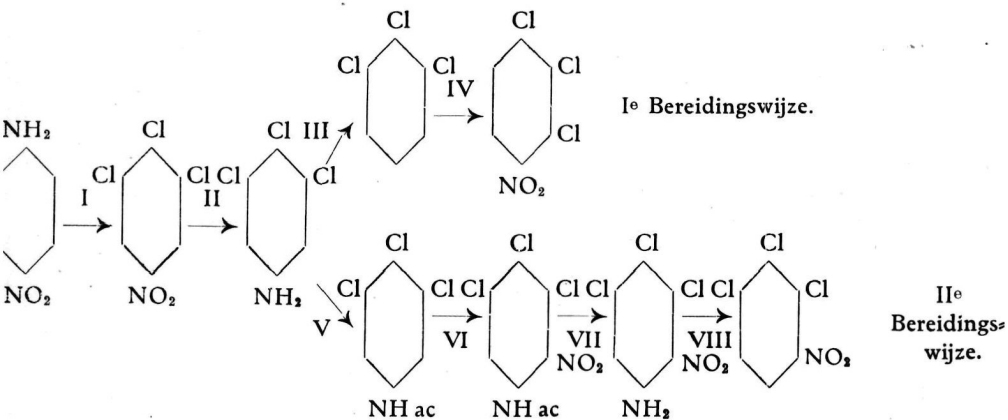
HOOFDSTUK III.

Bereiding der isomere trichloornitrobenzolen.

A. Trichloornitrobenzol 1. 2. 3. 4 ($\text{NO}_2 = 1$).



Dit isomeer werd op twee verschillende wijzen uit p. nitraniline bereid volgens onderstaand schema:



I^e Bereidingswijze.

I, II en III.

Het vicinale trichloorbenzol werd bereid volgens het voorschrift, dat Prof. HOLLEMAN¹⁾ hier voor heeft gegeven.

¹⁾ Rec. **23**, 366 (1904) id **37**, 195 (1918).

Het afsplitsen van de amidogroep in het trichloornitraniline 1. 2. 3. 5 gaf echter, evenals bij dezen auteur, een onbevredigende opbrengst. In het algemeen treedt bij deze bewerking vaak verharsing op, doch in dit geval was deze bovenmatig groot, waarin ik aanleiding vond, de hierna te beschrijven II^e bereidingswijze uit te voeren.

IV.

25 gr. vicinaal trichloorbenzol worden bij kleine hoeveelheden langzaam toegevoegd aan 100 c. c. sterk salpetersuur (s.g. 1.52), dat door ureum ontkleurd werd. Bij kamertemperatuur lost het trichloorbenzol daar niet in op. Verhit men het reactiemengsel op het waterbad, dan smelt het trichloorbenzol en lost langzaam op. Wanneer alles in oplossing is gegaan, verhit men nog gedurende ongeveer een half uur op 50°—60°, koelt af en giet het reactiemengsel, onder krachtig roeren, in water uit. Na afzuigen en uitwasschen van het nitratieproduct wordt dit met stoom overgedestilleerd en vervolgens enkele malen uit alcohol omgekristalliseerd. Men verkrijgt het trichloornitrobenzol 1. 2. 3. 4 aldus in zeer goede opbrengst; lange, witte, viltachtige naaldjes, smpt. 56°.

2e Bereidingswijze.

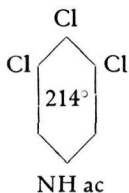
V.

Om de weinig bevredigende opbrengst van het hier boven vermelde trichloorbenzol te ontgaan, werd het trichlooraniline 1. 2. 3. 5 geacetyleerd volgens KAUFMANN¹⁾. Hiertoe wordt 100 gr. trichlooraniline 1. 2. 3. 5 opgelost in 600 c. c. droge benzol en deze oplossing op watervrij natriumsulfaat gedroogd. Men voegt bij kamertemperatuur iets meer dan de theoretisch benodigde hoeveelheid azijnzuuranhydride bij kleine hoeveelheden langzaam toe. Hierbij treedt aanvankelijk zelfverwarming op, waarna reeds spoedig het trichlooraceetanilide zich helder wit uit de oplossing afscheidt. Wanneer alle azijnzuuranhydride is

¹⁾ Ber. **42**, 3480 (1909),

toegevoegd, kookt men de oplossing gedurende 20 minuten, koelt vervolgens af en zuigt de vaste stof, welke zich heeft afgescheiden, af, wast met een weinig benzol uit, en droogt het aceetanilide op een poreus bord.

Opbrengst: *quantitatief*. Het aldus verkregen product is in koude benzol practisch onoplosbaar, in warme benzol weinig oplosbaar. Het wordt uit ijsazijn omgekristalliseerd en zet zich hieruit in den vorm van witte kleine naaldjes af. Smpt.: 213° — 214° . COHEN en BENNETT¹⁾ geven voor deze verbinding een smeltpunt van 202 — 208° op. Van deze stof werd eene Cl-bepaling volgens Carius verricht:

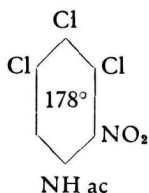


Analyse: 0.2897 gr. stof gaf 0.5215 gr. AgCl.
 Cl-gehalte gevonden: 44.52 %.
 „ berekend: 44.64 %
 (uit: $C_8H_6ONCl_3$).

VI.

100 gr. trichlooraceetaniline 3. 4. 5. 1 worden in een rondbodem onder krachtig mechanisch roeren, opgelost in 600 c. c. geconcentreerd zwavelzuur. Wanneer alle vaste stof in oplossing is gegaan, voegt men langzaam 44 gr. fijn gepoederd kaliumnitraat toe, terwijl men er voor zorg draagt, dat de temperatuur niet boven 25° stijgt. Nadat alle nitraat, in $3\frac{1}{2}$ uur tijds, is toegevoegd, gaat men nog $\frac{1}{2}$ uur met roeren voort en verwarmt hierbij voorzichtig op het waterbad op 35° . Na bekoeling wordt op ijs uitgegoten, waarbij zich een lichtgeelgekleurde vaste stof afscheidt. Opbrengst: *quantitatief*. Uit alcohol omgekristalliseerd, smolt een proefje bij 176° — 178° . Na nogmaals uit alcohol omgekristalliseerd te zijn, werden kleine, fraai glinsterende, kleurloze kristalblaadjes verkregen, smpt. 177° — 178° . Deze stof was tot nog toe onbekend, eene Cl-bepaling volgens CARIUS gaf het volgende resultaat:

¹⁾ Soc. **87** [1] 324 (1905).



Analyse: 0.2688 gr. stof gaf 0.4060 gr. AgCl.

Cl-gehalte gevonden: 37.64 %

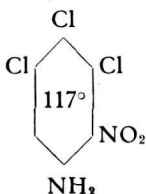
„ berekend: 37.55 %

(uit: $C_8H_5O_3N_2Cl_3$).

VII.

Wanneer men de bovenvermelde zwavelzure oplossing van het trichloornitroacetanilide, in plaats van haar af te koelen, direct gedurende een half uur op 95° verhit, wordt het anilide quantitatief verzeept. Bij afkoeling en uitgieten op ijs, slaat een oranje-roode vaste stof neer. Na afzuigen, uitwasschen en drogen, werd een smpt. van 105° – 112° waargenomen. Deze stof, welke nog niet in de literatuur bekend is, lost in alle gebruikelijke oplosmiddelen zeer gemakkelijk op, zoodat het moeilijk valt haar goed gekristalliseerd te verkrijgen. Uit ligroïne-chloroform (1 : 1) omgekristalliseerd, vertoonde het een smpt. 117° .

Het zijn oranje-roode viltachtige naaldjes. Opbrengst: *quantitatief*.



Analyse: 0.2433 gr. stof gaf 0.4358 gr. AgCl.

Cl-gehalte gevonden: 44.32 %

„ berekend: 44.21 %

(uit: $C_6H_4O_2N_2Cl_3$).

VIII.

Het ontamideeren van dit trichloornitraniline heb ik op verschillende wijzen beproefd, met aethyl- en amylnitriet, hetwelk echter weinig verschil opleverde. Men kan bij deze bewerking duidelijk onderscheiden, dat zij in twee fasen verloopt:

1°. diazoteeren van het aniline,

2°. het eigenlijke ontamideeren,

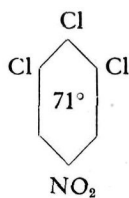
waarbij de diazoverbinding door toevoeging van alcohol

stikstof afsplitst, terwijl de benzolrest gereduceerd wordt ten koste van den alcohol, die (in overmaat aanwezig) gedeeltelijk in aldehyd overgaat.

Uitvoering:

100 gr. trichloornitraniline 3. 4. 5. 2. 1 worden in $\frac{3}{4}$ uur tijds zonder koelen, aan 575 gr. van eene oplossing van natriumnitriet in geconcentreerd zwavelzuur toegevoegd (20 gr. oplossing bevatten 1 gr. NaNO_2). Op 1 mol. aniline is 1 mol. nitriet aanwezig. Aanvankelijk vindt eenvoudig een oplossen van het aniline in het zwavelzuur plaats. Daarna wordt, onder krachtig mechanisch roeren, de vloeistof op 25° — 30° verwarmd in een tijds verloop van $2\frac{1}{2}$ uur. Om daarna de diazoteering volledig te doen zijn, verhit men hierna binnen $\frac{1}{2}$ uur op 70° en koelt vervolgens af. De rondbodem, waarin de reactie heeft plaats gehad, wordt, nadat de inhoud op kamertemperatuur is afgekoeld, voorzien van een terugvloeikoeler waardoor men geleidelijk 400 c.c. aethylalcohol toevoegt. Er treedt oogenblikkelijk stikstof-afscheiding op, gepaard met aldehydvorming, welke zich aan den reuk kenbaar maakt. Wanneer de stikstof-ontwikkeling allengs vermindert, brengt men het reactie-mengsel aan het koken op een waterbad, waarbij zich wederom rijkelijk stikstof afscheidt. Om verharsing te voorkomen, wordt slechts korten tijd (c.a. 10—15 min.) gekookt. Daarna destilleert men de overmaat alcohol (+ aldehyd) op het waterbad af en giet het reactieproduct in water uit. Na afzuigen en uitwasschen van de vaste stof werd deze met waterdamp overgedestilleerd. Opbrengst aan gezuiverd eindproduct: 32 gr. trichloornitrobenzol 1. 2. 3. 4 = 36% , hetgeen voor een ontamdeering bevredigend genoemd mag worden. Daar de hierboven beschreven bewerkingen van de tusschenproducten V, VI en VII quantitatief verlopen, verdient deze bereidingswijze de voorkeur boven de eerste beschrevene die berust op de nitratie van het vicinale trichloorbenzol.

B. Trichloornitrobenzol 1. 3. 4. 5.

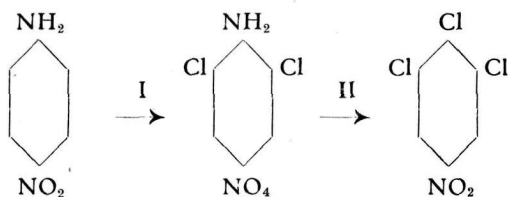


Bij de bereiding van het onder A genoemde trichloornitrobenzol is het trichloornitrobenzol 1. 3. 4. 5 een der tusschenproducten. Ter bereiding hiervan worden 69 gr. p. nitraniline onder afkoeling omgeroerd in 1 L. ruw zoutzuur van 33%, terwijl langzaam 41 gr. kaliumchloraat worden toegevoegd. De vloeistof wordt langzamerhand geheel gevuld met een dikke kristalbrei, welke bij goede koeling en onder krachtig roeren een helder gele kleur heeft. Vervolgens plaatst men het reactiemengsel in een koudmakend mengsel, van ijs en keukenzout en voegt een oplossing van 40 gr. natriumnitriet in weinig water toe. Het gevormde diazoniumchloride gaat langzaam weder in oplossing; daar deze in het onderhavige geval niet geheel helder werd, werd nog c. a. 5 gram NaNO_2 , in water opgelost, toegevoegd, zoodat nog slechts weinig onoplosbare stof overbleef. Deze werd door filtreeren verwijderd, alvorens de oplossing uit te gieten in een warme koperchloruuroplossing van onderstaande samenstelling, met dien verstande, dat bij het toevoegen niet, zooals gewoonlijk, met het koken van de koperchloruuroplossing werd voortgegaan.

Na afloop van de reactie wordt het trichloornitrobenzol met stoom overgedestilleerd, waarbij het kleurloos overgaat, vermengd met een donkergekleurde olie, welke scherp af wordt gezogen en door drogen van het reactieproduct op een poreus bord, grootendeels wordt verwijderd. Gewicht van het ruwe, droge product: 64 gr. = 56.5 %. Men kristallleert $2 \times$ uit alcohol om, en verkrijgt stompe goed gekristalliseerde kleurloze naaldjes: Smpt.: $70^\circ - 71^\circ$).

¹⁾ Volgens KÖRNER en CONTARDI: Smpt. 72. 5°. Atti R. Accad dei Lincei [5] 22, I 823 (1913), C 1913 II 1039.

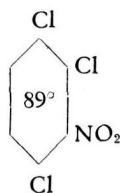
Het bereidings schema is dus:



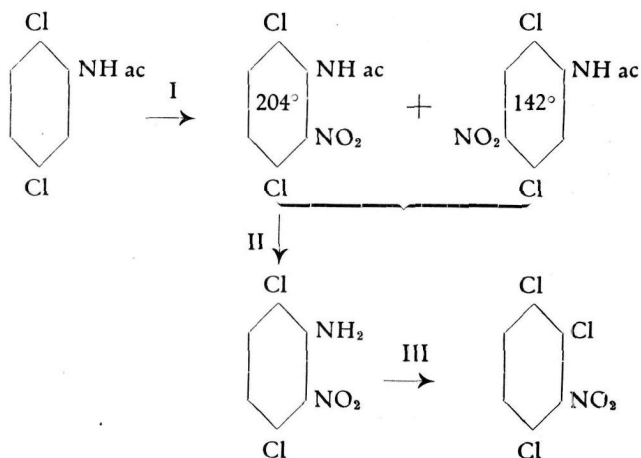
I en II verlopen achtereenvolgens in één bewerking.

De koperchloruuroplossing werd verkregen door toevoegen van de volgende bestanddeelen en te koken tot de oplossing kleurloos is: 57.5 gr. CuSO_4 28.7 gr. NaCl 115 gr. H_2O . 28.7 gr. Cu -spaanders en 259 gr. HCl (s.g. 1.19).

C. Trichloornitrobenzol 1. 2. 3. 6.



1^e Bereidingswijze :



I.

Wanneer men 100 gr. p. dichlooraceetanilide nitreert door het bij lage temperatuur (-5° tot 0°) met 300 c. c. salpeterzuur (1.5) innig te mengen, verkrijgt men een mengsel van isomere p. dichloornitraceetaniliden, waaruit het hier gezochte 3.6 dichloor 2 nitraceetanilide tot een opbrengst van 13–28 % is af te scheiden, door het droge mengsel der isomeren gedurende ± 1 uur in het Soxhlet apparaat met kokenden benzol te extraheeren. Hierbij blijft het vicinale isomeer in de extractiehuls achter. Duurt de extractie te lang, dan gaat het ook in oplossing, waardoor de opbrengst sterk verminderd wordt. Is het smeltpunt van den in de huls achterblijvenden extractierest beneden 204° , dan wordt nogmaals met *weinig* kokenden benzol geëxtraheerd.

II.

De verzeeping van het 3.6 dichloor-2, nitraceetanilide geschiedt door het gedurende één uur met het 5-voudige gewicht geconc. zwavelzuur op het waterbad te verhitten en vervolgens uit te gieten op ijs. Gaat men van het zuivere anilide uit, dan verkrijgt men een *quantitatieve* opbrengst van het 3.6 dichloor, 2 nitraniline met het goede smeltpunt: 68° .

III.

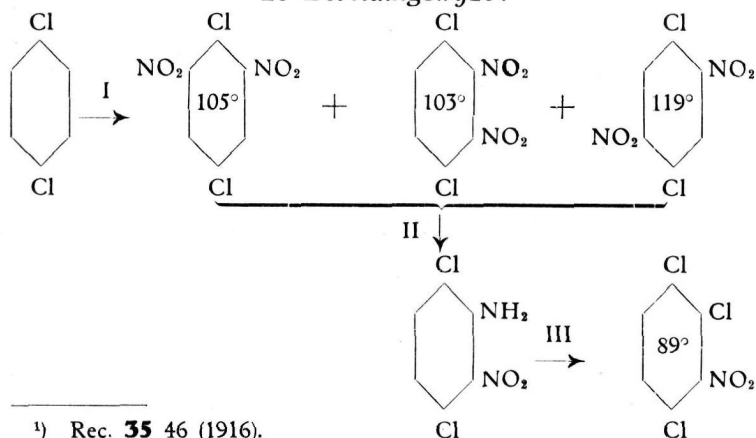
Diazoteert men dit aniline op de gewone wijze in zoutzuur milieu en voegt men aan het einde van de reactie koperchloruuroplossing toe, of wel behandelt men de diazo-oplossing met GATTERMANN'S koper, dan verkrijgt men niet het gewenschte trichloornitro- maar vic. tetrachloorbenzol. Dit gelijktijdig verwisselen van een nitrogroep uit den benzolkern door een Cl-atoom is reeds eerder opgemerkt door HOLLEMAN¹⁾. Ook hier wordt een nitrogroep orthostandig t.o.v. de reageerende NH_2 -groep door chloor vervangen.

¹⁾ Rec. **35**. 19 (1916).

Diazoteert men volgens TER WEEL¹⁾, zoo verkrijgt men in zeer goede opbrengst het gewenschte eindproduct.

50 gr. fijn gepoederd 3.6 dichloor-, 2 nitraniline worden voorzichtig, in kleine hoeveelheden tegelijk, toegevoegd aan 370 gr. van eene oplossing van NaNO_2 in geconc. zwavelzuur (18 gr. v. d. opl. bevatten 1 gr. NaNO_2). Hierbij gaat het aniline tamelijk snel in oplossing. Door sterk te roeren en eene goed koeling ($8-10^\circ \text{C.}$) wordt de opbrengst belangrijk verhoogd. Tegen het einde van de diazoteering, welke in c.a. 3 uur volledig is, verhit men snel op 60° en controleert of alle nitriet verbruikt is. Hierna wordt snel afgekoeld en, na bekoeling, uitgegoten in een afgekoelde koperchloruuroplossing onder krachtig roeren. Deze koperchloruuroplossing wordt bereid uit: 60 gr. CuSO_4 , 27.5 gr. NaCl 110 gr. water, 110 c. c. HCl (1.19) en 27.5 gr. Cu spaanders. Er treedt een flinke stikstofontwikkeling op, terwijl een lichtbruin gekleurd neerslag afgescheiden wordt. Na beëindiging van de N_2 -ontwikkeling wordt de zure vloeistof afgezogen en het neerslag zuurvrij gewasschen om vervolgens door een waterdampdestillatie gereinigd te worden. Er gaat een zwak geel gekleurd product over. Opbrengst: 39.5 gr. ruw product = 71% der theorie. Smeltpunt van het ruwe product $85-87^\circ$. Uit alcohol omgekristalliseerd, na met wat beenderkool te zijn uitgekookt verkrijgt men kleine lichtgele naaldjes, Smpt. 89° .

2e Bereidingswijze:



¹⁾ Rec. **35** 46 (1916).

I.

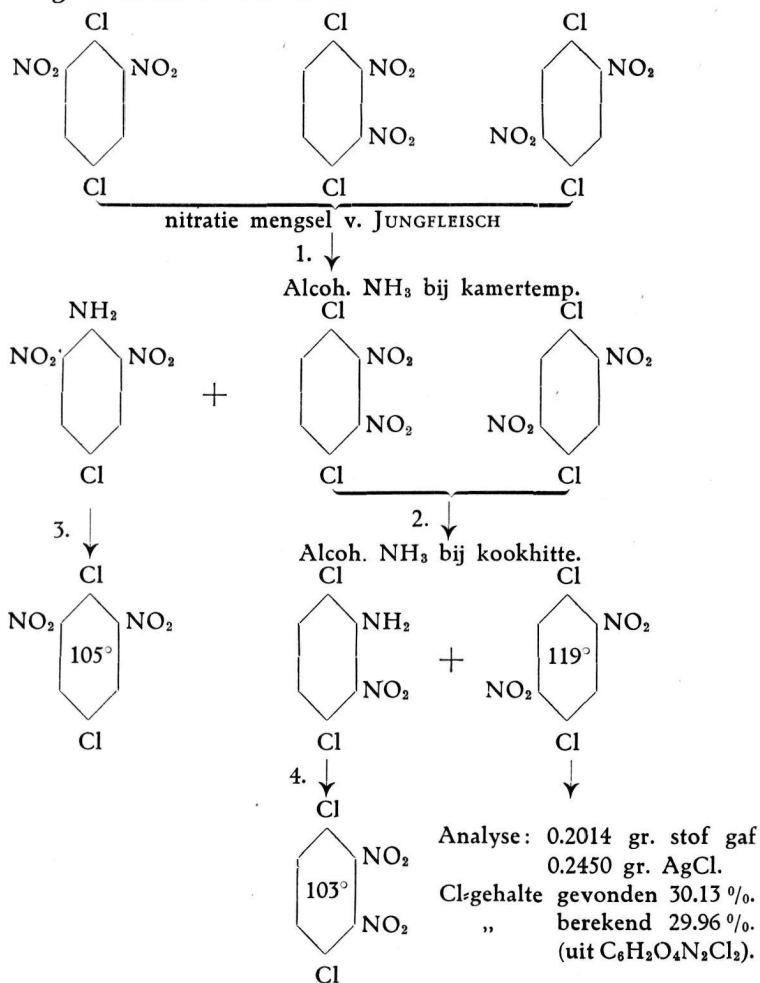
50 gr. p. dichloorbenzol worden, onder afkoeling, in een Kjeldahl-kolf gebracht, waarin zich een mengsel bevindt, bestaande uit 150 gr. sterk salpeterzuur (1.52) en 375 gr. geconc. zwavelzuur. Men roert, door met de hand te draaien, den inhoud van den kolf goed dooreen, waarbij het p. dichloor benzol in oplossing gaat en 1.4 dichloor-2 nitrobenzol ontstaat. Hierop wordt een wijde, lange, met stroomend water gevulde, reageerbuis in den hals van den kolf bevestigd, welke als koeler dienst doet, waarna het reactiemengsel gedurende twee uren gekookt wordt. Vervolgens wordt de nog warme reactievloeistof in veel water uitgegoten. Men wast het vaste nitratieproduct goed uit en droogt het. Zooals door JUNGFEISCH¹⁾ reeds is uitgemaakt, bestaat het nitratie product hoofdzakelijk uit 1.4 dichloor-, 2.6 dinitro- en 1.4 dichloor-2.3 dinitrobenzol, welke beide door gefractioneerde kristallisatie uit aethylalcohol van elkander te scheiden zijn met smeltpunten van resp 105° en 103° in den vorm van resp. nagenoeg kleurlooze, kristalplaatjes met een groenachtigen weerschijn en kleurlooze naaldjes. Bij deze gefractioneerde kristallisatie ontgaat de aanwezigheid van het derde isomeer aan de aandacht. Men kan deze methode alleen dan goed uitvoeren, indien men van 300 gr. of meer van het nitratiemengsel uitgaat. Het oorspronkelijke nitratieproduct wordt opgelost in zoo veel kokenden alcohol, dat het geheel in oplossing gaat. Onder roeren wordt afgekoeld, waarbij het 1.4 dichloor-, 2.6 dinitrobenzol zich als schubvormige kristalplaatjes uitscheidt. Bij 30—35° wordt de moederloog afgefiltreerd, terwijl men het uitgekristalliseerde gedeelte nogmaals op bovengenoemde wijze met kokenden alcohol behandelt. De vereenigde moederloogen worden geconcentreerd en voor de eerste maal zet zich het 1.4 dichloor 2.3 dinitrobenzol in de vorm van fijne kristalnaaldjes af. Deze bewerking wordt zoolang herhaald, totdat een bloemkoolachtige

¹⁾ Jb. 1875 325.

kristallisatie door het mede uitkristalliseeren van het eerste isomeer het einde van de bewerking aangeeft.

Wanneer men tracht deze bloemkoolachtige kristallisatie nog verder te scheiden, treedt veelvuldig een olie op, waaruit het gezochte isomeer zich niet meer af laat scheiden. Over deze olie schrijft ook JUNGFEISCH. De door mij verkregen maximale opbrengst aan vicinaal product bedroeg 25% van het ruwe nitratiemengsel.

Men kan, als volgt te werk gaande, de drie isomeren scheiden, door eene tragsgewijze behandeling met ammoniak volgens onderstaand schema:



Het bij 119° smeltende isomeer, dat tot nog toe niet in het nitratie product van p. dichloorbenzol werd geïdentificeerd werd n.l. voor het eerst hierin aangetoond door behandeling van de bovengenoemde bloemkoolachtige kristallisatieresten met een overmaat alcoholische ammoniak gedurende 24 uur op een kokend waterbad aan den opstijgenden koeler. Door opnieuw inleiden van ammoniak in de vloeistof werden verliezen hieraan van tijd tot tijd gecompenseerd. Nadat aan het einde van de inwerking de overmaat NH_3 met zuur geneutraliseerd was, werd het grootste gedeelte van den alcohol afgedestilleerd en vervolgens het reactie mengsel in water uitgegoten. De zich afscheidende, oranje-geel gekleurde, vaste stof werd uitgeswassen en gedroogd.

Roerde men dit produkt met geconcentreerd zwavelzuur in een mortier, dan ging het gevormde aniline in oplossing, terwijl na afzuigen over glaswol en na wasschen met geconc. zwavelzuur een bijna kleurloos, bij 119° smeltend, product achterbleef, dat het nog niet bekende isomeer bleek te zijn zooals op de hieronder aangegeven wijze geïdentificeerd werd. Het onaangename werken met geconcentreerd zwavelzuur werd later vermeden door het drooge reactieproduct (mengsel van aniline en onveranderd product) in benzol op te lossen en deze benzolische oplossing met geconcentreerd zwavelzuur te schudden. Waar het uit de literatuur¹⁾ bekend was, dat 1.4 dichloor 2.6 dinitrobenzol, met een overmaat van NH_3 in de koude behandeld, quantitatief omgezet wordt in 2.6 dinitro-, 4 chlooraniline werd hierdoor een veel rationeelere scheidingsmethode van de drie isomeren verkregen door als volgt te werk te gaan: (zie bovenstaand schema).

1.

250 gr. ruw. nitratie product worden in een 7 L. kolf met 5 L. 4 n. alcoholische ammoniak overgoten en hiermede bij kamertemperatuur eenige uren geroerd totdat

¹⁾ Körner Jb. 1875, 352.

alles in oplossing is gegaan. Men laat den nacht overstaan, na de kolf goed gesloten te hebben. Den volgende dag is de vloeistof gevuld met prachtige lange, oranje-roode naalden, welke afgezogen, uitgewasschen en gedroogd worden. Smpt. van het ruwe product: 145° , d.i. nagenoeg zuiver. De moederloog wordt met zoutzuur geneutraliseerd, waarna de grootste hoeveelheid alcohol wordt afgedestilleerd. De rest wordt in water uitgegoten en de zich uitscheidende vaste stof afgezogen, uitgewasschen en gedroogd, waarna zij in koude benzol wordt opgelost. Door uitschudden van de benzolische oplossing met geconc. zwavelzuur worden de laatste resten aniline uitgescheiden en men houdt eenerzijds in de benzolische oplossing nog slechts een mengsel van het 1.4 dichloor 2.3 dinitro- en het 1.4 dichloor, 2.5 dinitrobenzol over; het in sterk zwavelzuur opgeloste 2.6 dinitro- 4 chlooraniline kan, door uitgieten op ijs, hieruit afgescheiden worden.

2.

Behandelt men het mengsel van de beide overgebleven nog onaangetaste isomeren door dit met 8 gr. mol. alcohol. ammoniak (4. n) gedurende 24 uur aan een zeer langen opstijgenden koeler op het waterbad bij 80° — 85° te verhitten, dan wordt bij het vicinale dichloordinitrobenzol een nitrogroep *quantitatief* vervangen door NH_2 , terwijl het derde isomeer onaangetast blijft. Op analoge wijze, als onder 1 aangegeven, te werk gaande, verkrijgt men dus eenerzijds het 3.6 dichloor-, 2 nitraniline met smpt. 68° , terwijl anderzijds het 1.4 dichloor 2.5 dinitrobenzol onaangetast blijft. Dit isomeer werd als zoodanig geïdentificeerd met het door DEN HOLLANDER¹⁾ op andere wijze verkregen dichloordinitrobenzol. De mengproef vertoonde geen smeltpuntsverlaging Smpt: 119° . De analyse er van is bij het schema vermeld.

3 en 4.

Uit het aldus achtereenvolgens geïsoleerde 2.6 dinitro-,

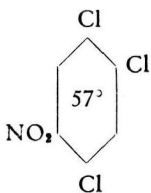
¹⁾ Diss. pag. 58, Amsterdam (1918).

4 chlooraniline, resp. 2.5 dichloor- 5 nitraniline kunnen naar de door DEN HOLLANDER¹⁾ verbeterde methode vlg. KÖRNER en CONTARDI²⁾ de origineele dichloordinitrobenzolen teruggewonnen worden waardoor een volledige scheiding der drie isomeren uit het nitratie mengsel is verkregen.

III.

Hoe uit het bovenstaande 2.5 dichloor-, 6 nitraniline het trichloornitro benzol 1. 2. 3. 6 wordt verkregen, is bij de eerste bereidingswijze hiervan onder III beschreven.

D. Trichloornitrobenzol 1. 2. 4. 5.



1e Bereidingswijze.

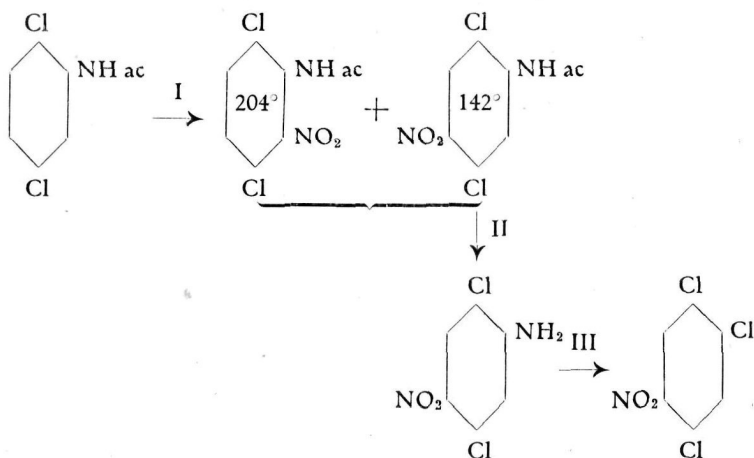
Door nitratie van assymmetrisch trichloorbenzol, wanneer men dit toevoegt aan de drievoudige hoeveelheid sterk salpeterzuur (s.g. 1.5). Hierbij treedt aanzienlijke warmte ontwikkeling op. In tegenspraak met LE SIMPLE³⁾ biedt de bewerking onder deze omstandigheden geene moeilijkheden. Na gedurende eenigen tijd (1—2 uur) gekookt te hebben, koelt men het reactiemengsel af en giet op ijs uit. Het nitratieproduct wordt afgezogen, zuurvrij gewasschen, gedroogd en uit alcohol omgekristalliseerd. Het zijn lange kleurlooze naadjes, smpt. 57°.

¹⁾ Diss. pag. 49 resp. 58.

²⁾ Atti R. Accad. dei Lincei [5] **22**, II 623 (1913),

³⁾ A. **137**. 123 (1866).

2e Bereidingswijze.



Zooals reeds onder C. 1^e Bereidingswijze is beschreven, bestaat het, bij de nitratie van p, dichlooracetanilide vers kregen, nitratie mengsel voor 80–85 % uit het bij 142° smeltende dichloornitraceetanilide. Door extractie met kokenden benzol kan het worden afgezonderd. Men kristalliseert om totdat het smpt. 142° bereikt wordt.

II.

De verzeeping van het acetanilide vindt op gelijke wijze plaats als bij het andere isomeer (zie C 1^e bereidingswijze II) met *quantitatieve* opbrengst. Het aldus verkregen 3.6 dichloors. 4 nitraniline smelt bij 153°.

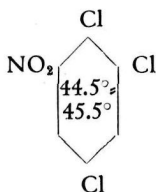
III.

90 gram 3.6 dichloors. 4 nitraniline worden wederom volgens TER WEEL gediazoteerd met behulp van een oplossing van 30 gr. natriumnitriet in 500 gram sterk zwavelzuur op de wijze zooals onder C aangegeven. Een koperchloruuroplossing wordt bereid uit 50 gram CuSO4, 25 gr. NaCl, 100 gr. water, 225 gr. HCl (1.19) en 25 gr. Cu-spaanders). Men giet de afgekoelde diazo-oplossing bij de koude koperchloruuroplossing, waarbij een rijkelijke stikstofontwikkeling optreedt, terwijl zich een bruinegekleurde vaste

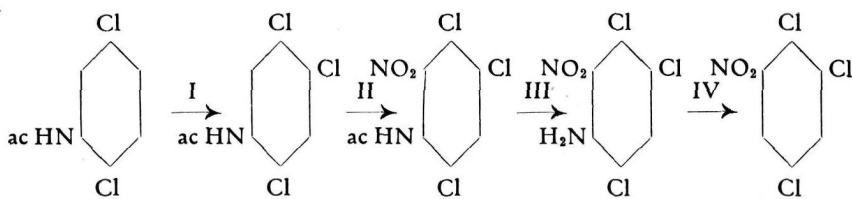
stof afscheidt. Door deze af te zuigen en uit te wasschen en haar vervolgens aan een waterdamp destillatie te onderwerpen, verkrijgt men 76 gram 1. 2. 4. 5 trichloornitrobenzol = 78.8% van de theoretische opbrengst. Na 1 × omgekristalliseerd te zijn, werden kleurlooze, stompe kristalnaaldjes verkregen met een smpt. 57°.

Door Mej. HOEFLAKE¹⁾ werd in zoutzuur milieu gediazoteerd, waarbij zij met een warme koperchloruur-oplossing werkte. Hierbij werd door haar, behalve het gezochte trichloornitrobenzol ook de vorming van tetrachloorbenzol geconstateerd, hoewel in veel geringere mate dan dit onder C. bij de 1e bereidingswijze (III) het geval was.

E. Trichloornitrobenzol 1. 2. 3. 5.



1e Bereidingswijze.



I.

De chloreering van het p. dichlooraceetanilide is reeds door BEILSTEIN en KURBATOW²⁾ uitgevoerd. Men verkrijgt een veel grootere opbrengst door in het vijfvoudige gewicht 90% ige azijnzuur op te lossen, terwijl men het halve gewicht van het gebruikte anilide aan watervrij natriumace-

¹⁾ Niet gepubliceerd.

²⁾ A. 196, 233 (1878).

taat toevoegt. Men laat een *langzame* chloorstroom door de vloeistof gaan, totdat de berekende hoeveelheid hiervan is opgenomen. Men giet uit in water en zuigt de vaste stof af, welke uitgewasschen en gedroogd wordt. Het aldus verkregen product is veel zuiverder, het smeltpunt is 194° , terwijl genoemde auteurs 184° hiervoor opgeven. Het zijn fijne kleurlooze naaldjes, moeilijk oplosbaar in benzol en 50⁰/₀ige ijsazijn, CHATAWAY, ORTON en HARTLEY¹⁾ geven een smpt. 190° op. Opbrengst zeer goed.

II, III en IV.

Van het bovenvermelde trichlooraceetanilide uitgaande, verkrijgt men het trichloornitraniline op de volgende wijze in ééne bewerking.

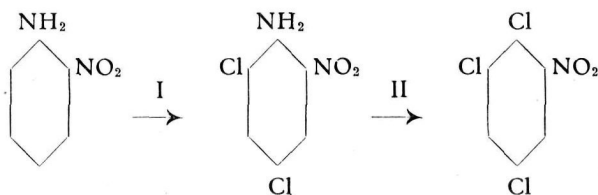
Men lost 11.9 gr. trichlooraceetanilide op in 25 c. c. geconc. zwavelzuur en voegt onder mechanisch roeren, bij kleine hoeveelheden tegelijk, 5.05 gr. natriumnitraat toe. De vloeistof kleurt zich hierbij donker en in de oplossing bevindt zich het trichloornitraceetanilide. Verhit men haar thans gedurende 5 minuten op 100° , dan wordt de aceetverbinding verzeept, terwijl de kleur veel lichter wordt.

Voor het afsplitsen der amidogroep, hetgeen in dezelfde oplossing kan geschieden, nadat deze is afgekoeld, wordt 4 gram fijn gepoederd natriumnitriet onder krachtig roeren in de vloeistof gebracht, terwijl men de temperatuur niet boven 0° laat stijgen. Hierdoor wordt het optreden van salpeterigzure dampen geheel vermeden. Tot zoo ver gaat alles naar wensch. Het afsplitsen van de amidogroep geeft echter een slechte opbrengst. Hiertoe giet men de vloeistof in 100 c. c. alcohol en kookt aan den terugvloeikoeler totdat de stikstofontwikkeling opgehouden is. Vervolgens stoomt men met waterdamp over en verkrijgt een olieachtig product, dat onder verminderden druk nogmaals gedestilleerd wordt. Na afkoeling van het destillaat verkrijgt men een gekristalliseerd product, dat men van de

¹⁾ Soc, **77**. 802 (1900).

vloeistof door centrifugeeren scheidt. Deze kristallen worden, na in aetherische oplossing, met verdunde loog te zijn uitgeschud, door eenige malen omkristalliseeren uit methylalcohol gereinigd, terwijl de laatste resten van de olieachtige vloeistof op een poreus bord verwijderd worden. Men verkrijgt het gewenschte trichloornitrobenzol in zuiveren toestand als fraai lichtgeel-gekleurde kristalnaaldjes, met een smpt. $44.5-45.5^{\circ}$.

2e Bereidingswijze.



Deze methode is door DEN HOLLANDER¹⁾ bedacht en geeft een zeer bevredigende opbrengst.

I.

34.5 gr. *o*-nitraniline worden in 2 L. ruw sterk zoutzuur (33%) opgelost. Bij 15° voert men een chloorstroom in de vloeistof, waardoor zich lichtgeel-gekleurde vlokken van 2.4 dichloor-6 nitraniline afscheiden, zoodat ten slotte een dikke brei ontstaat. De reactie is geëindigd, wanneer de hoeveelheid afgescheiden stof niet meer toeneemt. Men zuigt de zure vloeistof af en leidt hierin nogmaals chloor in, om zich er van te overtuigen, dat de omzetting volledig is geweest. Het afgescheiden reactieproduct wordt met water uitgewasschen en daarna met waterdamp overgestoomd. Deze verbinding smelt dan bij $101-102^{\circ}$. Opbrengst: 45 gr. = 86.5%.

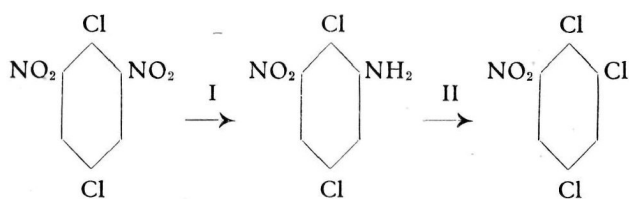
II.

Voor de diazoteering wordt wederom in zwavelzuur milieu gewerkt. 10.6 gr. natriumnitriet worden opgelost in 100 c.c. geconc. zwavelzuur. In deze oplossing wordt, na

¹⁾ Niet gepubliceerd.

afkoeling op 0° , in vrij snel tempo 34 gr. 2.4 dichloor-6 nitraniline gebracht. Ten einde het diazoteeren volledig te doen plaats hebben, verhit men enkele minuten op 60° , waarna wederom op 0° wordt afgekoeld. De benodigde koperchloruuroplossing wordt verkregen uit: 10 gr. CuSO_4 , 5 aq, 5 gr. NaCl , 20 gr. water, 45 gr. sterk zoutzuur en 5 gr. Cu -poeder. Bij de kleurloze, op 0° afgekoelde koperchloruuroplossing giet men onder roeren de diazo-oplossing, waarbij de temperatuur niet boven 5° mag stijgen. Onder krachtige stikstofontwikkeling scheidt zich een bruine stof af. Na afzuigen van de zure vloeistof, wordt met waterdamp overgedestilleerd. Na omkristallisatie uit methylalcohol verkrijgt men het 1.2.3.5. trichloornitrobenzol geheel zuiver met het goede smpt.: $44.5-45.5^{\circ}$.

3e Bereidingswijze.



I.

Daar het uitgangproduct voor deze bereidingswijze zooals reeds onder C is gezien, in voldoende hoeveelheid beschikbaar was en de partieele reductie van het 1.4 dichloor-2.6 dinitrobenzol door middel van eene oplossing van titaanchloruur volgens de door VAN DUIN¹⁾ verbeterde methode vlg. KNECHT²⁾ door eerstgenoemde onlangs werd toegepast, heb ik deze bereidingswijze als volgt uitgevoerd.

Eene van de Chem. Fabriek DE HAËN te Seelze b. Hannover betrokken c.a. 15% titaanchloruuroplossing werd met $\frac{1}{4}$ n. Ferrialuinoplossing gesteld. Zij bleek op 1 c. c. 0.1901 gr. TiCl_3 te bevatten.

17 gram dichloordinitrobenzol werden opgelost in 200

¹⁾ Chem. Weekbl. **16**. 1111 (1919).

²⁾ B **36**, 166 (1903).

c. c. alcohol in een rondbodem, welke op het waterbad werd verhit op $\pm 70^\circ$. In de vloeistof werd een CO_2 -stroom geleid om de zuurstof van de lucht te verdringen en vervolgens werd door een scheitrechter met langen steel welks onder einde onder de vloeistof spiegel uitmondde, 385 c. c. der gestelde TiCl_3 -oplossing langzaam toegevoegd in c.a. $\frac{3}{4}$ uur, terwijl de CO_2 -stroom tevens voor een goede vermenging zorg droeg. De aanvankelijk heldere oplossing wordt gevuld met een fijn neerslag van TiO_2 . De donkere kleur van de titaanchloruur oplossing verdwijnt oogenblikkelijk na toevoeging in de alcoholische vloeistof. Het nog warme reactie mengsel werd dadelijk afgezogen, waardoor het mij zonder moeite gelukte het anders zoo moeilijk af te filtreren neerslag van TiO_2 te verwijderen. Nadat het filtraat alkalisch gemaakt was, werd het aniline met waterdamp over gedestilleerd, waartoe zeer veel tijd noodig bleek.

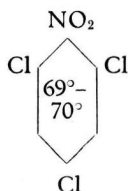
Ik verkreeg licht geel gekleurde kristalnaaldjes met nog eenig onveranderd dichloordinitrobenzol. Door omkristalliseeren uit ligroïne werd dit laatste zeer gemakkelijk verwijderd en werden zeer fraaie naaldvormige kristallen van kanariegele kleur verkregen. Smpt. 122° . Opbrengst: 10.3 gr. = 69 %.

II.

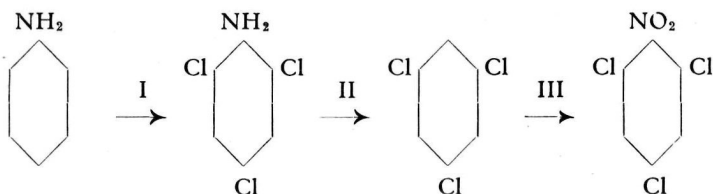
18 gr. 2.5 dichloor, 3 nitraniline worden gediazoteerd in een oplossing van 7 gr. natriumnitriet in 140 c. c. geconcentreerd zwavelzuur op de bekende wijze, volgens het voorschrift van TER WEEL. Nadat de diazo-oplossing wederom is afgekoeld, wordt zij uitgegoten in een koude koperchloruur-oplossing (10 gr. CuSO_4 5 aq, 5 gr. NaCl , 20 gr. water, 45 gr. HCl (1.19) en 5 gr. Cu -poeder). Er heeft een krachtige stikstofontwikkeling plaats. Het afgescheiden reactieproduct werd overgedestilleerd. Opbrengst: 11 gr. = 55.5 %. Uit methylalcohol omgekristalliseerd, vertoont het het goede smeltpunt. Verkrijgt men op andere wijze kanariegeel gekleurde kristallen, op deze wijze versoonde het 1. 2. 3. 5 trichloornitrobenzol als zich kleurlooze

naaldjes. Een mengproef van het kleurlooze en het, op andere wijze verkregen, kanariegele product vertoonde geen smeltpuntsverlaging, zij zijn dus *identiek*.

F. Trichloornitrobenzol 1. 2. 4. 6.



Bereidingswijze:



I.

100 gr. aniline worden opgelost in 1000 gr. tetrachloor-koolstof in een 3 L. rondbodern, welke in een bak met koelwater geplaatst is. Door een wijde buis wordt droog chloorgas ingeleid, totdat niet meer wordt opgenomen; duur der reactie: eenige dagen. Eerst wordt de kolf gevuld met een dikke, breiachtige, bruin gekleurde massa, welke na een langere inwerking weder dunner wordt, terwijl de vloeistof een vuilbruine kleur aanneemt. Des nachts, wanneer de toevoer van chloorgas onderbroken wordt, is de kolf afgesloten met een kurk, waarop een chloorcalciumbuisje is bevestigd. Wanneer de theoretisch benodigde hoeveelheid Cl_2 gas is toegevoegd (door het wegen van kolf vóór en ná de reactie en door de ontwijkende HCl dampen in water op te vangen en telkens te wegen) voegt men 100 c. c. zoutzuur (25 %) toe en c. a. $\frac{3}{4}$ L. water om ver-

volgens stoom door te blazen. Hierbij gaat eerst de tetrachloorkoolstof over, daarna het gevormde s. trichlooraniline, terwijl de lager gechloreerde producten achterblijven. Het aldus geïsoleerde trichlooraniline is nog bruin gekleurd. Wanneer er met waterdamp niets meer overgaat, wordt de vloeistof alkalisch gemaakt en worden alle lager gechloreerde producten, resp. onveranderd aniline met waterdamp overgedestilleerd en deze afzonderlijk opgevangen. De aldus geïsoleerde olie wordt wederom in tetrachloorkoolstof opgelost en, nadat deze oplossing over gegloeid natriumsulfaat watervrij is gemaakt, zet men het inleiden van droog Cl_2 gas voort. Na afloop hiervan wordt ditmaal slechts 50 c. c. HCl (25 %) toegevoegd met overeenkomstig minder water. Opbrengst aan ruw droog s. trichlooraniline: 70—80 gr. Door dit op te lossen in kokenden ijsazijn en met zooveel water neer te slaan, dat de warme oplossing even troebel wordt, kan men het trichlooraniline zuiveren Smpt. 77.5°.

II.

Het afsplitsen van de amidogroep geschiedt door 39.2 gr. trichlooraniline toe te voegen aan een mengsel van 200 c. c. alcohol en 30 gr. geconc. zwavelzuur. Daarna voegt men, onder roeren, 15 gr. fijn gepoederd NaNO_2 toe. De aldus verkregen vloeistof wordt gedurende 3 uur gekookt aan een opstijgenden koeler, waarbij stikstofontwikkeling plaats heeft. Na bekoeling wordt de vaste stof afgezogen en met waterdamp overgedestilleerd, waarbij het trichloorbenzol kleurloos overgaat. Het alcoholisch filtraat wordt daarna afzonderlijk in water uitgegoten en de hieruit neergeslagen vaste stof eveneens afgezonderd om daarna met waterdamp overgedestilleerd te worden. Opbrengst van droog product: 80 gr. = 72.6 %. Smpt.: 58—60°.

Ten slotte wordt alle trichloorbenzol gezamenlijk in vacuo gedestilleerd. Smpt 63°.

III.

25 gram trichloorbenzol worden in 80 c. c. HNO_3 (s.g. 1.52) gebracht, dat te voren met ureum ontkleurd is. (Dit laatste schijnt noodig te zijn aangezien bij een proefje met niet ontkleurd sterk salpeterzuur hoofdzakelijk 1. 3. 5. trichloor 2.4 dinitrobenzol ontstond met een smpt. $129^\circ - 130^\circ$). Vervolgens werd een uur op het waterbad verhit. Na afkoeling wordt in water uitgegoten en de vaste stof afgezogen en uitgewasschen. Uit alcohol omgekristalliseerd, was het smpt.: $67^\circ - 69^\circ$. Na nogmaals omgekristalliseerd te zijn, was het zuivere smpt.: $69^\circ - 70^\circ$. Opbrengst: *quantitatief*.

Opmerking. Een proef, genomen om uit het 2. 4. 6 trichlooraniline door diazoteeren in salpeterzuur milieu dadelijk over de diazoverbinding, het gewensche trichloor-nitrobenzol te verkrijgen, volgens het door DEN HOLLANDER¹⁾ verbeterde voorschrift van KÖRNER en CONTARDI, gaf een *negatief* resultaat. Er werd een weinig van eene, niet nader geïdentificeerde, rood gekleurde olie verkregen.

Hierbij richt ik eenige woorden van dank aan den Heer P. J. HUBERS, bediende aan het Organisch chemisch laboratorium der Gem. Universiteit te Amsterdam, voor de door hem betoonde hulpvaardigheid bij de bereiding der praeparaten.

¹⁾ Diss. pag. 49.

HOOFDSTUK IV.

Qualitatief onderzoek van de omzettingsproducten der trichloornitrobenzolen met natriummethylaar.

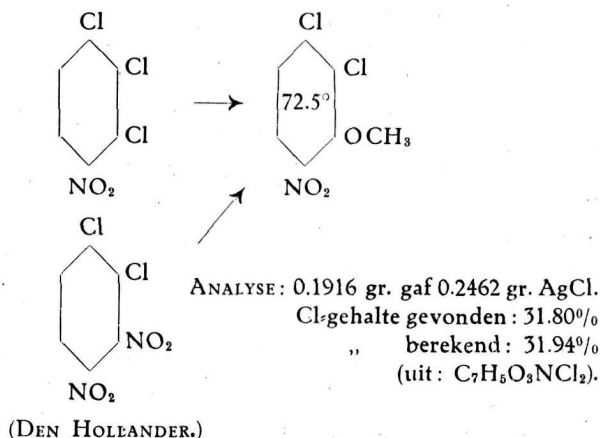
Ten einde na te gaan, welke substituent van ieder isomeer onder den invloed van natriummethylaar beweeglijk gemaakt wordt, werden enkele grammen hiervan met iets meer dan de aequivalente hoeveelheid methylaar op het waterbad in een rondbodern aan een opstijgenden koeler verhit. Het bleek, dat de reactie onder deze omstandigheden nog vrij langzaam verliep. Na afloop werd het reactiemengsel in water uitgegoten en het neergeslagen omzettingsproduct geïsoleerd en meestal uit verdunde alcohol omgekristalliseerd totdat een zuiver smeltpunt verkregen was. In de alkalisch reageerende waterige oplossing werd, na aanzuren met verdund salpeterzuur, op Cl^- ion gereageerd, met joodkaliumstijfselpapier op NO_2^- ion.

A. Trichloornitrobenzol 1. 2. 3. 4 + NaOCH_3 .

15 gr. trichloornitrobenzol 1. 2. 3. 4 werden met 105 c. c. natriummethylaar-oplossing 0.4755 n. ($=10\%$ oversmaat), in een autoclaaf gedurende 5 uur op 110° verhit. Het reactieproduct werd in water uitgegoten en vervolgens afgezogen. Het waterig filtraat gaf een sterke Cl^- reactie. Nitrietreactie *negatief*.

Het reactieproduct werd vervolgens met waterdamp overgestoomd. Na 1 $\times$ omkristalliseeren uit verdunde alcohol, werden fraaie, zijdeglanzende naaldjes verkregen.

Smpt.: 72.5° . Bij de omzetting van 1.2 dichloor 3.4 dinitrobenzol met natriummethylaate heeft DEN HOLLANDER¹⁾ eveneens een dichloornitranisol als omzettingsproduct verkregen, dat bij 73° smolt. Een mengproef van onze beide reactieproducten vertoonde geen smeltpuntsverlaging, bij gevolg was bij het trichloornitrobenzol het Cl atoom op 2 beweeglijk, terwijl bij het dichloordinitrobenzol de nitro-groep op dezelfde plaats aan de reactie had deelgenomen volgens onderstaand schema:

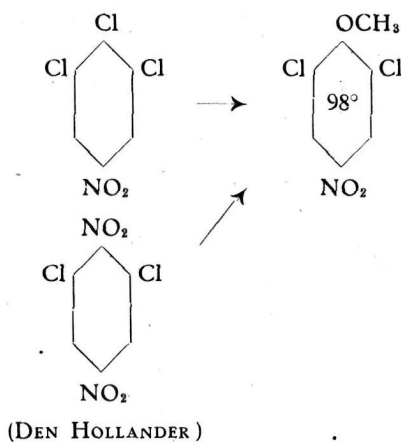


B. Trichloornitrobenzol 1. 3. 4. 5 + $NaOCH_3$.

5 gram trichloornitrobenzol werden met 52 c. c. natriummethylaate oplossing 0.4755 n. in een rondbodemp, aan een opstijgenden koeler, gedurende 6 uur, op het waterbad verhit. Nadat het grootste deel van den methylalcohol was afgedestilleerd, werd het reactiemengsel in water uitgegoten. De neergeslagen vaste stof werd afgezogen. Het waterig filtraat vertoonde sterke Cl-reactie. Nitriet-reactie: *negatief*. De vaste stof werd uit alcohol omgekristalliseerd en vertoonde een smpt. van 98° . Het zijn lange, zijdeachtige naalden met groenachtigen weerschijn.

¹⁾ Diss. Amsterdam pag. 105 (1919).

Bij de omzetting van 1.3 dichloor-2.5 dinitrobenzol met natriummethyalaat verkreeg DEN HOLLANDER¹⁾ een dichloor-nitranisol, dat hetzelfde smeltpunt vertoonde; een mengproef der beide anisolen gaf geen smeltpuntsverlaging, zoodat zij identiek waren. Prof. HOLLEMAN²⁾ verkreeg door inwerking van methyalaat op het trichloornitrobenzol 1. 3. 4. 5 dit dichloornitranisol smpt 98°, terwijl hiervan een bepaling van het chloorgehalte³⁾ is verricht. Het schema der omzetting wordt dus:



C. Trichloornitrobenzol 1. 2. 5. 6 + NaOCH₃.

20 gram trichloornitrobenzol 1. 2. 5. 6 worden met 210 c. c. natriummethyalaatoplossing 0.4755 n. in een rondbodem, met terugvloeiakoeler voorzien, gedurende 24 uur op een sterk kokend waterbad verhit. Nadat het grootste gedeelte van den methylalcohol is afgedestilleerd, wordt het reactiemengsel in water uitgegoten, waaruit een olie neerslaat. De waterige oplossing blijkt bij onderzoek een duidelijke chloor- en nitriet-reactie te geven. De olie wordt met waterdamp overgedestilleerd, waarbij na condensatie

¹⁾ Diss. pag. 95.

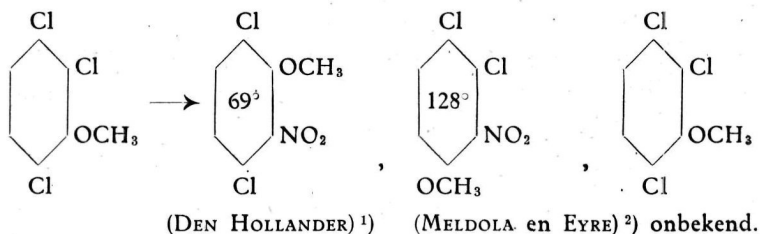
²⁾ niet gepubliceerd.

³⁾ Diss. DEN HOLLANDER, pag. 95.

een kleurlooze vaste stof optreedt, terwijl tegen het einde van deze stoomdestillatie zich in den koelerbuis fraaie, lange, kleurlooze kristallen afzetten. Deze worden afzonderlijk verzameld en, na uit alcohol omgekristalliseerd te zijn, vertoonen zij een smeltpunt van 128° .

De hoofdmassa van de overgestoomde organische stof vertoonde na droging een smelttraject $40-42^{\circ}$. Dit resultaat en het positief uitvallen van Cl- en nitriet-reactie wezen dus op de aanwezigheid van minstens twee omzettingenproducten. Door gefractioneerde kristallisatie was het niet mogelijk de zuivere bestanddeelen van het mengsel te isoleren.

Bij gefractioneerde *destillatie* bij verminderden druk gingen tusschen 139° en 153° vijf fracties over, terwijl hierna eerst bij veel hogere temperatuur weder damp overging. De eerste vijf fracties werden vereenigd en het product vertoonde na $1 \times$ omkristalliseeren uit alcohol een smpt. 42° . Nogmaals omkristalliseerende, verkreeg ik fraai gevormde, kleurlooze kristalzuiltjes, welke scherp bij 42.8° smolten. De overige fracties bleken hoofdzakelijk uit het bij 128° smeltende, reeds eerder geïsoleerde omzettingenproduct te bestaan. Aannemende, dat telkenmale of door het uittreden van één Cl-atoom of van de nitrogroep een anisol werd gevormd, zijn de volgende omzettingenproducten mogelijk:

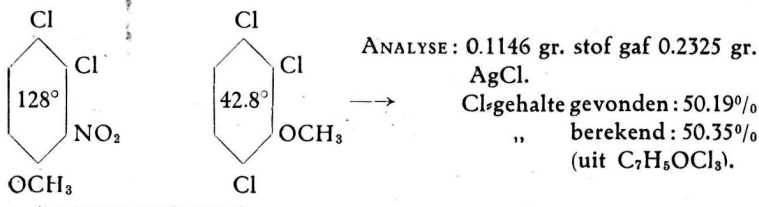


Op grond van de ervaringen van vorige onderzoekers waren de beide eerste het meest waarschijnlijk. Gezien de goede overeenstemming in het smpt. kon een der omzet-

¹⁾ Diss. pag. 69.

²⁾ Soc. **81**, 997 (1990).

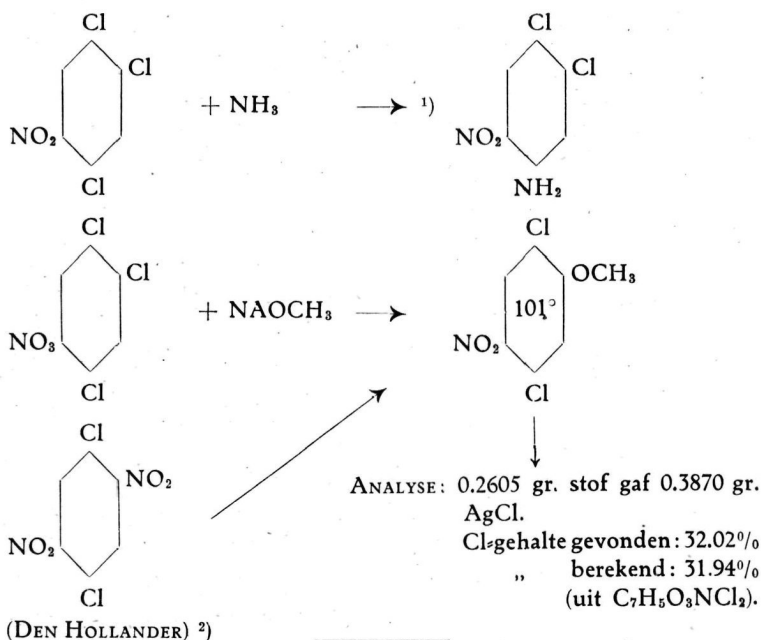
tingsproducten geïdentificeerd worden als het dichloornitrotransisol van MELDOLA en EYRE. Een bepaling van het chloorgehalte van het bij 42.8° smeltende product en het negatief uitvallen van de proef op N₂ vlg. LASSAIGNE wees op de formule van een trichlooranisol. Bij inwerking van natriummethylaate bij 80-85° was dus een *mengsel* ontstaan van:



D. Trichloornitrobenzol 1. 2. 4. 5 + NaOCH₃.

5 gram trichloornitrobenzol 1. 2. 4. 5 werden met 52 c.c. natriummethylaate-oplossing 0.4755 n. in een rond bodem op het waterbad aan den opstijgenden koeler gedurende 6 uur verhit. Nadat vervolgens het grootste deel van de methylalcohol is afgedestilleerd, wordt het reactiemengsel in water uitgegoten en de zich uitscheidende vaste stof afgezogen. Het waterig filtraat vertoonde een *sterke* Cl-reactie. Nitriet-reactie: *negatief*.

Zooals in hoofdstuk II vermeld is, verloopt bij de behandeling van dit isomeer met ammoniak de substitutie van een Cl-atoom door de amido groep op de o-plaats t.o.v. de nitro groep; met natriummethylaate behandeld, wordt het p-standig Cl-atoom vervangen, aangezien een bij 101° smeltend dichloor nitranisol wordt verkregen, dat identiek blijkt te zijn met het omzettingsproduct van 1.4 dichloor-, 2.5 dinitrobenzol met natriummethylaate doordat hierbij de nitro groep vervangen wordt. Een mengproef van de omzettingsproducten vertoonde *geen* smeltpuntsverlaging.



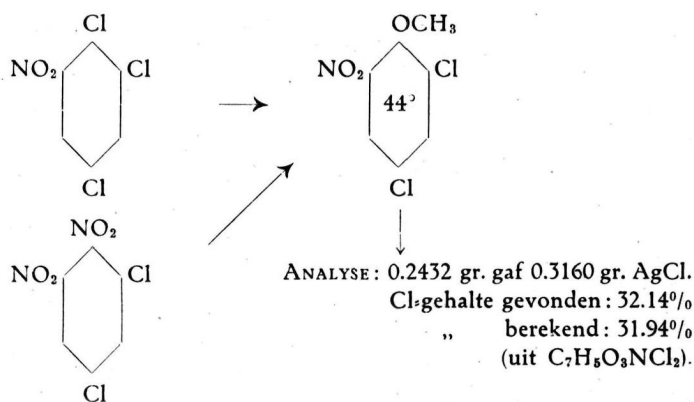
E. Trichloornitrobenzol 1. 2. 3. 5 + $NaCH_3$.

5 gram trichloornitrobenzol 1. 2. 3. 5 worden met 52 c. c. 0.4755 n. natriummethylaat oplossing in een rond- bodem gedurende 8 uur op her waterbad verhit aan een opstijgenden koeler. Nadat het grootste gedeelte van den methyl alcohol is afgedestilleerd, wordt het reactie mengsel in water uitgenomen. Er scheidt zich een olieachtig product uit, dat later vast wordt. Men filtreert af en kristalliseert uit alcohol om. Het filtraat vertoont een *sterke* Cl-reactie. Nitrietreactie: *negatief*. Het aldus verkregen reactie product, geelgekleurde, lange naalden, smelt bij 44° . Door DEN HOLLANDER³⁾ is ditzelfde anisol verkregen door inwerking van het methylaat op 1.3 dichloor 5.6 dinitrobenzol. Een mengproefje van de beide omzettingen producten, vertoonde *geen* smeltpuntsverlaging, de omzettingen verliepen dus volgens het schema:

¹⁾ BEILSTEIN en KURBATOW A **192**, 231 (1878).

²⁾ DEN HOLLANDER Diss. pag. 103.

³⁾ Diss. pag. 94.

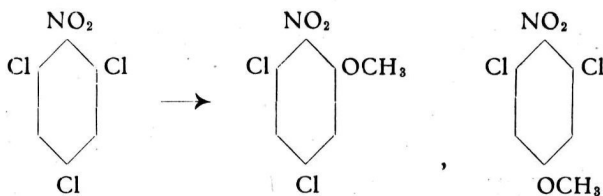


F. Trichloornitrobenzol 1. 2. 4. 6 + NaOCH₃.

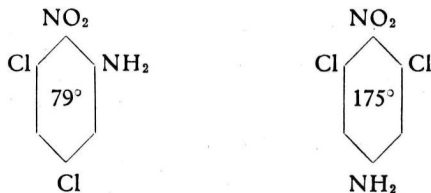
6 gr. trichloornitrobenzol 1. 2. 4. 6 werden met 65 c.c. 0.4755 n. natriummethylaatoplossing gedurende 8 uur aan een terugvloeikoeler gekookt. In water uitgegoten, scheidde zich een vaste massa uit, welke afgefiltreerd werd. Het filtraat gaf *sterke Cl-reactie* en een *geringe* nitrietreactie.

Het reactie-product, uit alcohol omgekristalliseerd, ver-
 toonde gedrongen kleurloze kristallen welke bij 72.5°
scherp smelten.

De volgens onderstaand schema te verwachten omzetz-
 tingsproducten zijn geen van beiden in de literatuur bekend.

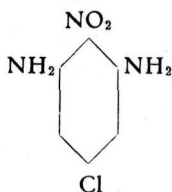


Wel zijn corresponderende Aminoprodukten bekend.

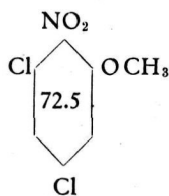


Deze beide zijn door BEILSTEIN en KURBATOW¹⁾ bereid.

Door het trichloornitrobenzol 1. 2. 4. 6 met iets meer dan de theoretisch voor het vervangen van 1 groep in den kern noodige hoeveelheid alcoholische ammoniak in een autoclaaf, gedurende 8 uur op 120°, te verhitten mocht het mij niet gelukken een der bovenstaande dichloornitranilinen te verkrijgen. Bij het openen van de autoklaaf was de vloeistof intensief rood gekleurd en zij reageerde nog sterk ammoniakaal. In water uitgegoten, werd de kristal massa afgefiltreerd en uit 50 % azijnzuur omgekristalliseerd. Het bleek onveranderd trichloornitrobenzol 1. 2. 4. 6 te zijn met het goede smeltpunt 69°. De roode moederloog bevatte bij het concentreren eenige olieachtige, roodgekleurde druppels. Bij bovenvermelde temperatuur en concentratie blijkt dus de inwerking van alcoholische ammoniak zeer gering zijn. Bovengenoemde schrijvers hebben door een grooten overmaat alcoholische ammoniak bij 200° in te laten werken, op trichloornitrobenzol 1. 2. 4. 6 echter een diamine verkregen van onderstaande configuratie:



waaruit dus afgeleid mag worden, dat de chlooratomen welke o-standig t.o.v. de nitrogroep staan, het gemakkelijkst gesubstitueerd worden, zoodat, in analogie daarmede, geconcludeerd mag worden tot de navolgende configuratie voor het door mij verkregen dichloornitranisol.



ANALYSE: 0.2583 gr. stof gaf 0.3326 gr. AgCl.
 Cl-gehalte gevonden: 31.88 %
 „ berekend: 31.94 %
 (uit $C_7H_5O_3NCl_2$).

¹⁾ A. 196, 228 (1897).

HOOFDSTUK V.

Meting van de reactiesnelheden der omzettingen der trichloornitrobenzolen met natriummethylaat.

Inleiding. Bij het kwalitatief onderzoek der omzettingen producten van de trichloornitrobenzolen met natriummethylaat was het reeds gebleken, dat dit agens bij kamertemperatuur slechts langzaam inwerkt. Bij de proefmetingen bij 25° bleek mij dan ook, dat de omzetting bij die temperatuur zeer goed meetbaar is. Terwijl het 1. 2. 5. 6 isomeer bij 80—85° met NaOCH₃ een mengsel van trichlooranisol en dichloornitranisol opleverde, bleek dat bij 25° en 35° alleen het Cl atoom beweeglijk was en zelfs na een inwerking van 10 dagen nog slechts geringe sporen van nitrietvorming geconstateerd werd. Men mag dus voor alle zes onderzochte isomeren de reactie als bimoleculair beschouwen volgens onderstaande formule:



Stellen wij de concentratie van het trichloornitrobenzol = A, die van het natriummethylaat = B en die van het gevormde omzettingproduct = x, dan wordt de formule voor de reactiesnelheid:

$$\frac{dx}{dt} = K (A - x) (B - x).$$

Aangezien met aequimoleculaire hoeveelheden van organische stof en methylaat wordt geëxperimenteerd, wordt:

$$A = B \text{ en } \frac{dx}{dt} = K (A - x)^2. \text{ waaruit:}$$

$$K = \frac{x}{(A - x) A t}.$$

De gang der reactie wordt nagegaan door op verschillende tijdstippen de hoeveelheden onverbruikt natriummethylaat met een verdunde azijnzuuroplossing te titreeren.

Stel:

p = het aantal c.c. van het reactiemengsel dat telkens onderzocht wordt. (steeds 25 c.c.).

c_1 = het aantal c.c. azijnzuur benodigd ter neutralisatie op den begintijd t_1 .

c_2 = het aantal c.c. azijnzuur benodigd ter neutralisatie op een anderen tijd t_2 .

N_z = normaliteit van het gebruikte azijnzuur.

en:

$t_2 - t_1$ = het tijdsverloop en minuten tusschen de eerste en de daarop volgende titraties, dan wordt de vergelijking voor de reactieconstante:

$$K = \frac{(c_1 - c_2) \cdot p}{c_1 \cdot c_2 \cdot N_z \cdot (t_2 - t_1)}$$

Van deze formule werd bij de berekening steeds gebruik gemaakt.

Uitvoering. Een $1/2$ normale natriummethylaat oplossing werd verkregen door blanke, van korsten bevrijde, en goed gedroogde, niet al te groote, stukjes natriummetaal in aceton-vrije methylalcohol op te lossen. Hiertoe wordt methylalcohol, na over ongebluschte kalk te zijn afgedestilleerd, in een rondbodem gebracht, welke zich in een koudmakend mengsel van ijs met keukenzout bevindt en bovendien van een terugvloeiakoeler met wijden koelbuis is voorzien.

Hierdoor voegt men het natrium langzaam toe. De door mij gebezigde methylalcohol had een s. g. van 0.7925 bij 25° , bepaald met den pycnometer vlg. EYKMAN en was dus 98.2%_{ig}. Het onderzoek van STEGER¹⁾ over de verdeling van natrium in methyl-, resp. aethylalcohol-watermengsels heeft geleerd, dat voor het beoogde doel, een

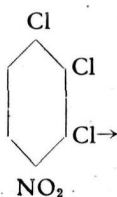
¹⁾ Diss Amsterdam 1898, pag. 91.

watergehalte van 1.8% als in dit geval zeer wel toelaatbaar is. Ik heb dan ook nergens een gang in de reactieconstante kunnen waarnemen. De aldus verkregen oplossing werd met $\frac{1}{2}$ n. zoutzuur gesteld en bleek 0.5297 n. te zijn. Met 50 c. c. van deze oplossing zijn: $50 \times 0.5297 \times 0.2264 = 5.9964$ gr. trichloornitrobenzol equivalent. Er werd nu als volgt gewerkt. 5.9964 gr. van ieder isomeer werden in een maatkolf van 250 c. c. gebracht en in 180 c. c. methylalcohol (98.2%) opgelost. Vervolgens werd de maatkolf met inhoud in den thermostaat geplaatst. In een klein stopfleschje, eveneens in den thermostaat, bevond zich de 0.5297 n. NaOCH_3 -oplossing, terwijl de te bezigen pipetten, resp. van 25 en 50 c. c. in wijde, aan de onderzijde gesloten glazen buizen in den thermostaat voor gebruik gereed werden gehouden. Nadat de verschillende vloeistoffen en apparaten, de gewenschte temperatuur hadden aangenomen, werd 50 c. c. methylaal oplossing in den maatkolf gebracht en den inhoud hiervan snel met, eveneens op temperatuur gebrachten, methylalcohol tot den maatstreep aangevuld. Hierna werd terdege omgeschud waardoor een homogene c.a. $\frac{1}{10}$ n. oplossing van de reageerende stoffen werd verkregen. De maatkolf werd met een goed sluitenden caoutchouc-stop afgesloten. De gebruikte thermostaat met roerinrichting was gevuld met gedest. water, dat door middel van een electrischen verwarmingsspiraal en een toluolkwik-thermoregulator zeer constant op 25° resp. $35^\circ \pm 0.10^\circ$ kon worden gehouden, gedurende vele etmalen achtereen. Bij 35° werd door een laagje paraffine olie op het water te brengen een al te sterke verdamping tegengegaan.

Nadat het reactiemengsel c.a. 30 minuten of langer in den thermostaat had gestaan, werd de eerste meting verricht door 25 c. c. uit te pipetteeren en in 150 c. c. gedestilleerd en door langdurig uitkoken van koolzuur bevrijd water uit te laten loopen. Hierdoor werd de reactie stopgezet, de organische stof scheidde zich af en het in overmaat wezige methylaal kon met behulp van een 0.1132 n. azijn-

zuuroplossing titrimetrisch worden bepaald: Indicator: *phenolphthaleïne*. Op deze wijze werden n.l. door DEN HOLLANDER¹⁾ zeer goed overeenstemmende waarden voor K gevonden, nadat hij te voren bij stoffen, waarbij een nitro-groep uittrad, de meest uiteenlopende waarden verkregen had, toen hij, evenals vorige onderzoekers²⁾ de reactie door uitgieten in een overmaat zuur stop zette. De door hem aangevoerde argumenten verklaren deze storingen ten volle. Aangezien door mij bij het kwalitatief onderzoek bij eenige omzettingen nitrietvorming is geconstateerd en deze methode tevens minder omslachtig is in de uitvoering, heb ik haar steeds toegepast. Na gebruik werd de pipet telkenmale schoongemaakt door achtereenvolgens te spoelen met alcohol, verd. zoutzuur, gedestilleerd water en ten slotte wederom alcohol, waarna zij aan de waterstraalpomp droog werd gezogen om vervolgens weder in den thermostaat geplaatst te worden.

A. Trichloornitrobenzol 1. 2. 3. 4 + NaOCH₃.



Temp.: 35°.

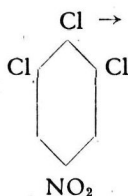
Tijden in minuten.	c.c. azijnzuur 0.1132 n.	K.
0	23.62	—
268	19.07	0.00832
345	18.18	0.00811
471	16.66	0.00829
581	15.52	0.00838
673	14.64	0.00852
		gem. 0.00832

¹⁾ Diss. pag. 108 e. v.

²⁾ DE MOOY en TER WEEL.

Temp.: 25°.

Tijden in minuten.	c.c. azijnzuur C. 0.1132 n.	K.
0	24.15	—
121	23.43	0.00191
244	22.98	0.00191
420	22.20	0.00191
541	21.70	0.00191
709	21.00	0.00193
		gem. 0.00191

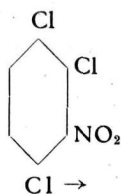
B. Trichoonitrobenzol 1. 3. 4. 5 + NaOCH₃.

Temp.: 35°.

Tijden in minuten.	c.c. azijnzuur C. 1132 n	K.
0	22.58	—
92	18.32	0.0247
133	16.86	0.0249
189	15.21	0.0251
284	13.28	0.0241
347	12.17	0.0241
507	9.95	0.0245
748	7.77	0.0249
		gem. 0.0246

Temp.: 25°.

Tijden in minuten.	c.c. azijnzuur 0.1132 n.	K.
0	24.97	—
120	22.49	0.00813
242	20.38	0.00823
334	19.14	0.00812
407	18.17	0.00813
536	16.77	0.00807
		gem. 0.00814

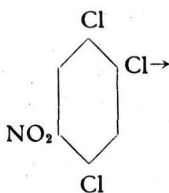
C. Trichloornitrobenzol 1. 2. 5. 6 + NaOCH₃.

Temp.: 35°.

Tijden in minuten.	c.c. azijnzuur 0.1132 n.	K.
0	25.02	—
2960	23.80	0.000153
5778	22.63	0.000161
7145	22.31	0.000151
8439	21.77	0.000156
11155	20.76	0.000162
15612	19.48	0.000160
		gem. 0.000157

Temp.: 25°.

Tijden in minuten.	c.c. azijnzuur 0.1132 n.	K.
0	25.36	—
5759	24.59	0.0000474
11886	23.90	0.0000448
14866	23.42	0.0000485
19050	23.00	0.0000469
21678	22.64	0.0000482
		gem. 0.0000472

D. Trichloornitrobenzol 1. 2. 4. 5 + NaOCH₃.

Temp.: 35°.

Tijden in minuten.	c.c. azijnzuur 0.1132 n.	K.
0	22.68	—
41	20.61	0.0232
110	18.04	0.0228
207	15.13	0.0235
260	13.81	0.0240
334	12.72	0.0228
520	10.40	0.0221
		gem. 0.0231

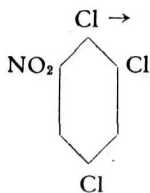
Temp.: 25°.

Tijden in minuten.	c.c. azijnzuur 0.1132 n.	K.
0	25.09	—
121	22.74	0.00751
177	21.95	0.00712
220	21.23	0.00733
316	19.88	0.00730
394	18.89	0.00733
434	18.53	0.00718
		gem. 0.00730

Duplo.

Temp.: 25°.

Tijden in minuten.	c.c. azijnzuur 0.1132 n.	K.
0	23.49	—
72	22.47	0.00729
139	21.18	0.00721
215	20.04	0.00735
284	19.21	0.00725
		gem. 0.00728

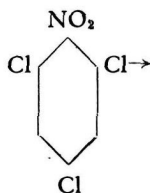
E. Trichloornitrobenzol 1. 2. 3. 5 + NaOCH₃.

Temp.: 35°.

Tijden in minuten.	c c. azijnzuur 0.1132 n.	K
0	24.50	—
256	22.79	0.00266
752	20.14	0.00260
957	19.13	0.00264
1261	18.00	0.00257
2489	14.12	0.00266
		gem. 0.00263

Temp.: 25°.

Tijden in minuten.	c.c. azijnzuur 0.1132 n.	K.
0	24.76	—
823	22.95	0.000819
883	22.80	0.000868
1021	22.56	0.000852
1764	21.30	0.000822
1940	20.95	0.000836
3089	19.30	0.000817
		gem. 0.000836

F. Trichloornitrobenzol 1. 2. 4. 6 + NaOCH₃.

Temp.: 35°.

Tijden in minuten.	c.c. azijnzuur 0.1132 n.	K.
0	24.52	—
1948	21.28	0.000729
3609	18.95	0.000734
4461	17.93	0.000742
5799	16.83	0.000710
6171	16.43	0.000719
7007	15.73	0.000718
		gem. 0.000725

Temp. 25°.

Tijden in minuten	c.c. azijnzuur 0.1132 n	K.
0	24.83	—
1948	23.84	0.000190
2558	23.56	0.000187
3347	23.25	0.000181
4345	22.70	0.000192
6209	21.77	0.000201
7390	21.60	0.000189
		gem. 0.000189

HOOFDSTUK VI.

Bespreking der resultaten.

Uit de, in het vorig hoofdstuk gevonden, gemiddelde waarden der reactie constanten bij twee verschillende temperaturen kan men, met behulp van de door *ARRHENIUS* gegeven formule, de reactie constante bij 0° berekenen. Aangezien *DEN HOLLANDER*, in zijn proefschrift, de door andere onderzoekers gevonden reactie constanten voor zoover mogelijk op 0° heeft herleid, kunnen, op deze wijze, vergelijkbare grootheden besproken worden.

De betrekking van *ARRHENIUS* is:

$$\log K = \frac{A}{T} + B.$$

waarin *T* = absolute temperatuur.

In onderstaande tabel 1 vindt men de berekende *K*₀'s der trichloornitrobenzolen in afnemende volgorde gerangschikt. De nitrogroep is met het cijfer 1 aangeduid, terwijl de vet gedrukte cijfers de substituenten aangeven, welke door een methoxylgroep worden vervangen.

TABEL 1.

Trichloornitrobenzolen.

Concentratie: 0.1059 n.

Isomeer.	A	B	<i>K</i> ₃₅	<i>K</i> ₂₅	<i>K</i> ₀ (berekend)
1.3.4.5	- 4408.7	12.70	0.0246	0.00814	0.000360
1.2.4.5	- 4591.9	13.27	0.0231	0.00730	0.000280
1.2.3.5	- 4568.6	12.25	0.00263	0.000836	0.0000330
1.2.3.4	- 5865.9	16.96	0.00832	0.00191	0.0000302
1.2.4.6	- 5359.1	14.26	0.000725	0.000189	0.00000426
1.2.5.6	- 4790.8	11.75	0.000157	0.0000472	0.00000159

Zooals reeds in hoofdstuk V is vermeld, was het te verwachten, dat de reactie constanten bij 0° van de trichloornitrobenzolen grooter zouden blijken te zijn dan die van de dichloornitro doch kleiner dan die van de chloordinitrobenzolen m. a. w.: $K_0 [\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{NO}_2] < K_0 [\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3\text{NO}_2] < K_0 [\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{NO}_2)_2]$, terwijl zij belangrijk grooter zullen zijn dan de reactie constanten der trichloornitrobenzolen bij een zelfde temperatuur. Het gedrag der trichloornitrobenzolen t.o.v. natriummethylaet zal zich het meeste aansluiten bij dat van de dichloornitrobenzolen t. o. v. hetzelfde agens. De aanwezigheid van een derde Cl-atoom *verhoogt* de beweeglijkheid van het uittredende Cl-atoom. Waar bij de chloordinitrobenzolen *twee* nitrogroepen een zeer sterk verhoogde beweeglijkheid veroorzaken, moeten hunne reactie constanten bij 0° belangrijk grooter zijn.

Inderdaad vond deze verwachting hare bevestiging in het experiment, zooals uit tabel 2 blijkt. Aangezien de waarden voor K_0 in vele gevallen zeer klein zijn, heeft DEN HOLLANDER¹⁾ in zijn vergelijkende tabellen de absolute, gevonden of berekende waarden omgerekend, door de grootste door hem gevonden K_0 van het 1.3 dichloornitro, 4.6 dinitrobenzol, welke 1.20 bedroeg, gelijk 1000 te stellen. Deze notatie nam ik dus over.

Van *qualitatieve* zijde, valt het volgende op te merken:

1°. Vergelijkt men de reactie constanten bij 0° van de chloornitro, de dichloornitro, de trichloornitro en de chloordinitrobenzolen, dan ziet men uit onderstaande tabel, dat zij in gelijke volgorde toenemen.

¹⁾ Diss. pag. 124.

TABEL 2.

Isomeer	K ₀	K ₀ $\frac{1000}{1.2}$	Gem. K ₀ $\frac{1000}{1.2}$
Chloornitrobenzol 1.4 (NO ₂ = 1) 1.2 (De MooY) ¹⁾	0.000000987 0.000000245	0.0008 0.0002	0.0005
Dichloornitro- 1.3.4 benzol 1.2.4 (NO ₂ = 1) 1.2.5 (De MooY) ²⁾ 1.2.3 1.2.6	0.0000183 0.0000170 0.00000297 0.00000131 0.0000000395	0.0153 0.0141 0.0025 0.0010 0.000033	0.00659
Trichloornitro- 1.3.4.5 trobenzol 1.2.4.5 (NO ₂ = 1) 1.2.3.5 1.2.3.4 1.2.4.6 1.2.5.6	0.000360 0.000283 0.0000330 0.0000302 0.00000426 0.00000159	0.300 0.236 0.0275 0.0252 0.00355 0.00132	0.09893
Chloordinitro- 1.2.4 benzol 1.3.4 (Cl. = 1) 1.2.5 (TER WEEL) ³⁾ 1.2.3 1.2.6	0.110 0.0331 0.0318 0.0074 0.0029	91.7 27.6 26.5 6.21 2.41	30.88

2°. Verder blijkt, dat het uittredende Cl-atoom steeds ortho- of para-standig t. o. v. de nitrogroep is geplaatst.

3°. In iedere groep van isomeren onderling, is die reactie constante het *grootst*, waarbij het uittredende Cl-atoom para-standig is geplaatst t. o. v. de nitrogroep, die het beweeglijk maakt.

¹⁾ Diss. Amsterdam. pag. 52 (1914), Rec. **35**, 27 (1916).

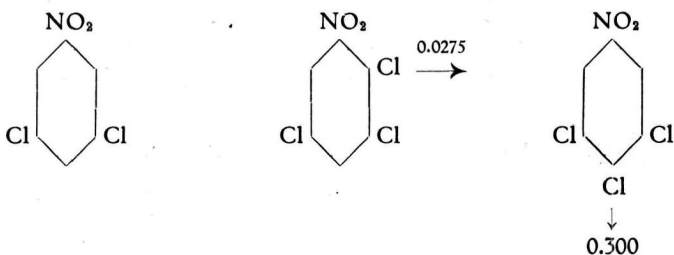
²⁾ Diss. pag. 52, Rec. **35**, 19 (1916).

³⁾ Diss. Amsterdam, pag. 59 (1916), Rec. **35**, 52 (1916).

4°. Indien een ander Cl-atoom ortho of para-standig t. o. v. het uittredend Cl-atoom staat, wordt de beweeglijkheid van dit laatste verhoogd. (Trichloornitrobenzo¹

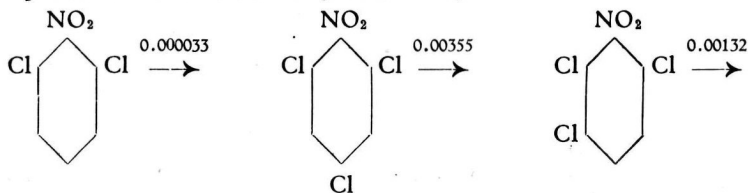
1. $\widehat{3.4.5}$; id. 1. 2. $\widehat{4.5.}$; id. 1. $\widehat{2.3.5}$; id. 1. $\widehat{2.3.4.}$)

5°. De door DEN HOLLANDER ¹⁾ getrokken conclusie, dat in het m. dinitro-, het m. chloornitro- en het symm. dichloornitrobenzol, welke alle onwerkzaam zijn met natriummethylaar, geen der aanwezige substituenten beweeglijk wordt gemaakt door invoering van een nitrogroep of van een Cl-atoom, kan ik volkomen bevestigen. Bij invoering van een substituent is deze het steeds, die met het methylaar reageert.



De bij de pijltjes, die het uittredende Cl-atoom aanduiden, geplaatste getallen zijn de waarden: $K_0 \cdot \frac{1000}{1.2}$

6°. Voor het 1. 2. 4. 6 en het 1. 2. 5. 6 trichloornitrobenzol zijn de kleinste reactie snelheden gevonden. Bij de dichloornitrobenzolen vond DE MOOY de kleinste reactiesnelheid bij het 1. 2. 6 isomeer ($\text{NO}_2 = 1$)

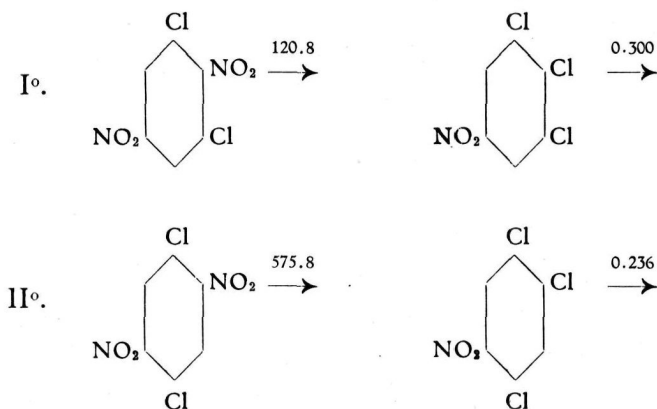


Een nitrogroep, vicinaal geplaatst tusschen twee chlooratomen, bewerkt een veel geringere substitutiesnelheid. Dat in bovenstaand schema het 1. 2. 5. 6 trichloornitrobenzol de kleinste reactiesnelheid bezit, wijst er op, dat

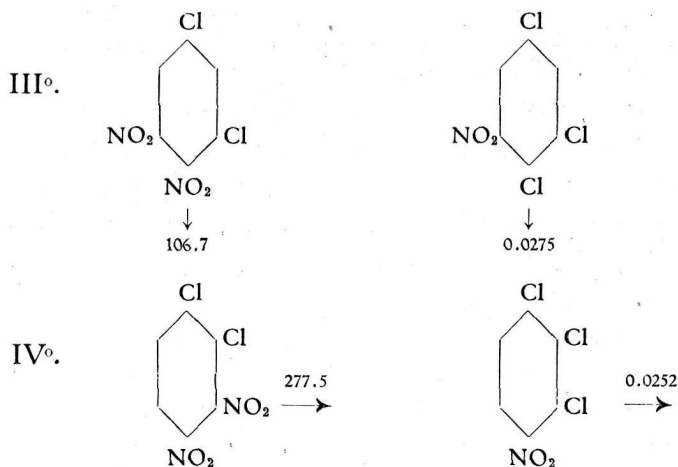
¹⁾ Diss. pag. 126 sub 5°.

in dit geval wel aan sterische hindering mag worden gedacht, in dien zin, dat de vicinale aanwezigheid van drie chlooratomen de losmakende werkzaamheid van de nitrogroep belangrijk vermindert. Het lijkt dan ook niet al te gewaagd, te voorspellen, dat van de tetrachloornitrobenzolen ¹⁾ onderling het 1. 2. 3. 5. 6 ($\text{NO}_2 = 1$) isomeer de kleinste reactie constante zal vertoonen, en zelfs dat de K_0 hiervan in absolute waarde kleiner zal blijken te zijn dan die van het bovengenoemde 1. 2. 5. 6 trichloornitrobenzol. Dat in dit isomeer de nitrogroep in haar karakter sterk gewijzigd is, werd bij het kwalitatief onderzoek der omzettingsproducten met natriummethylaet duidelijk, aangezien bij $80-85^\circ$ een mengsel ontstond van dichloornitro- en trichloor-anisol. Ook bij het 1. 2. 4. 6 trichloornitrobenzol werd, bij behandeling met methylaet op het waterbad, de vorming van eene kleine hoeveelheid nitriet geconstateerd. DE MOOY heeft, bij het onderzoek van de omzettingsproducten, voor het 1. 2. 6 dichloornitrobenzol geen nitrietvorming waargenomen.

7°. In onderstaand schema zijn de isomere dichloordinitrobenzolen gerangschikt, welke, met natriummethylaet behandeld, een identiek omzettingsproduct geven als de trichloornitrobenzolen van overeenkomstige structuur:



¹⁾ Deze groep is in het laboratorium v. Prof. HOLLEMAN in studie genomen.



Beide groepen van verbindingen zijn tetra gesubstitueerde benzolen. Waar de trichloornitrobenzolen gerangschikt zijn volgens afnemende grootte der reactie-snelheden, blijkt dit bij de overeenkomstige dichloordinitrobenzolen geenszins evenzoo te zijn. Bij nadere beschouwing blijkt, dat hierbij de *uittredende* nitrogroep vicinaal tusschen twee chlooratomen is geplaatst (zie I^o) of tusschen een nitrogroep en een chlooratoom (III^o en IV^o), waardoor het karakter van die nitrogroep, evenals sub 6^o is aangegeven, verzwakt wordt. Bij II^o komt duidelijk de sterk verhoogde beweeglijkheid uit van een nitrogroep in het dichloordinitrobenzol-molecule, boven die van een chlooratoom in het trichloornitrobenzol molecule van analoge structuur.

8^o. De trichloornitrobenzolen dragen meer het karakter van dichloornitrobenzolen, dan van trichloorbenzolen.

9^o. Vergelijkt men in tabel 2 de gemiddelde waarden van Ko. $\frac{1000}{1.2}$ resp. van de chloornitro-, de dichloordinitro- en van de trichloornitrobenzolen, dan ziet men, dat de invoering van een Cl-atoom deze constanten resp. 13 en 14 maal grooter doen worden:

$$\frac{\text{gem Ko. } \frac{1000}{1.2} \text{ dichloornitrobenzol}}{\text{gem. Ko. } \frac{1000}{1.2} \text{ chloornitrobenzol}} = \frac{0.00659}{0.0005} = 13.$$

$$\frac{\text{gem. } K_o. \frac{1000}{1.2} \text{ trichloornitrobenzol}}{\text{gem. } K_o. \frac{1000}{1.2} \text{ dichloornitrobenzol}} = \frac{0.09893}{0.00659} = 14.$$

Uit *quantitatief* oogpunt zijn ook eenige conclusies te trekken, hoewel men hiermede zeer voorzichtig dient te zijn. DEN HOLLANDER¹⁾ heeft op dit punt ook reeds gewezen in zijn overzicht van de verschillende onderzoeken. De relatieve vervangbaarheid wordt sterk beïnvloed door het gebruikte agens en de temperatuur waarbij gewerkt wordt. Aan de hand van tabel 2 merkt men het volgende op:

1°. De verhouding tusschen de grootste en de kleinste waarde der reactie constanten der trichloornitrobenzolen, t. w. voor het isomeer 1. 3. 4. 5 en 1. 2. 5. 6:

$$= \frac{0.300}{0.00132} = 227.$$

Voor de dichloornitrobenzolen is dit verhoudingsgetal resp. voor het isomeer 1. 3. 4 en 1. 2. 6:

$$= \frac{0.0153}{0.000033} = 461.$$

Voor de chloordinitrobenzolen verkrijgt men resp. voor het isomeer 1. 2. 4 en 1. 2. 6:

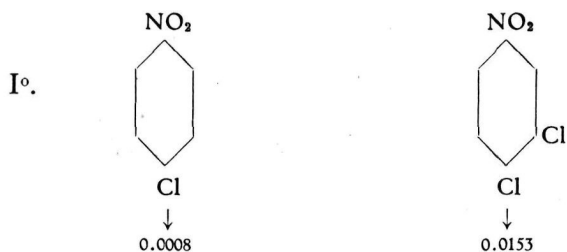
$$= \frac{91.7}{2.41} = 38.$$

Deze getallen bevestigen de bij de kwalitatieve beschouwingen aangevoerde praemisse volkomen, dat de trichloornitrobenzolen meer het karakter dragen van dichloornitro-, dan van chloordinitrobenzolen.

2°. T. o. v. de *beweeglijkheid* van een uittredende Cl-atoom, kan men in het algemeen zeggen, dat zij *verhoogd* wordt door invoering van een Cl-atoom. Hiertoe kan men de reactiesnelheden vergelijken b.v. van de nitrochlor- en de dichloornitrobenzolen onderling, wanneer de uittredende substituent gelijkstandig is t. o. v. de nitrogroep in beide verbindingen en de plaats van de(n) andere(n) substituent(en) in de beide benzolkernen onderling gelijk is. Men vergelijke:

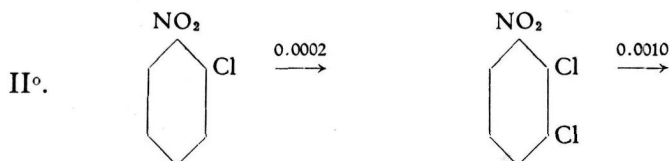
¹⁾ Diss. pag. 127 e. v.

A. De beweeglijkheid van een uittredend Cl-atoom, bij invoering van een *ortho*-standig Cl-atoom wordt vergroot:



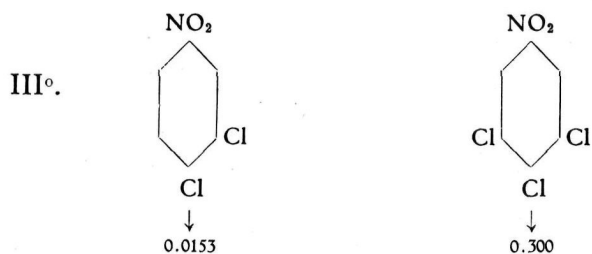
Chloornitrobenzol 1. 4 en nitrodichloorbenzol 1. 3. 4:

$$\frac{0.0153}{0.0008} = 19.1$$



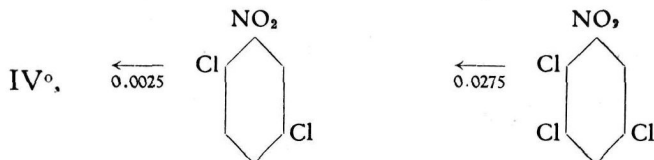
Chloornitrobenzol 1. 2 en nitrodichloorbenzol 1. 2. 3:

$$\frac{0.0010}{0.0002} = 5.$$



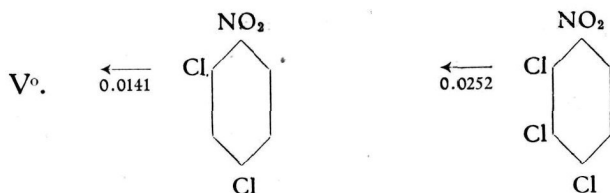
Dichloornitrobenzol 1. 3. 4 en trichloornitrobenzol 1. 3. 4. 5:

$$\frac{0.300}{0.0153} = 19.6.$$



Dichloornitrobenzol 1. 2. 5 en trichloornitrobenzol 1. 2. 3. 5:

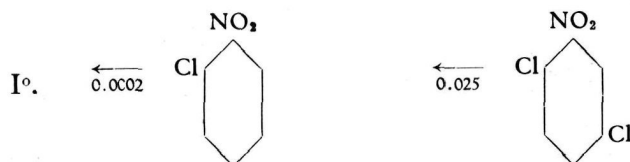
$$\frac{0.0275}{0.0025} = 11.$$



Dichloornitrobenzol 1. 2. 4 en trichloornitrobenzol 1. 2. 3. 4:

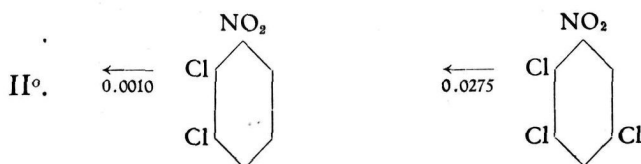
$$\frac{0.0252}{0.0141} = 1.79.$$

B. De beweeglijkheid van een uittredend Cl-atoom wordt vergroot bij invoering van een *para*-standig Cl-atoom:



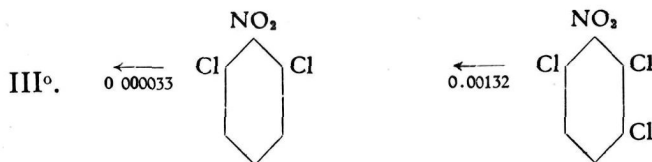
Chloornitrobenzol 1. 2 en nitrodichloorbenzol 1. 2. 5:

$$\frac{0.0025}{0.0002} = 12.5.$$



Dichloornitrobenzol 1. 2. 3 en trichloornitrobenzol 1. 2. 3. 5:

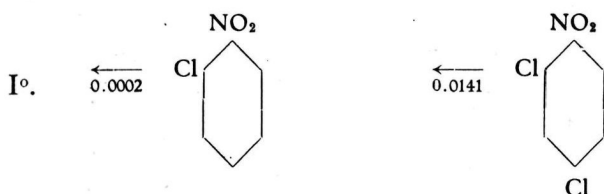
$$\frac{0.0275}{0.0010} = 27.5.$$



Dichloornitrobenzol 1. 2. 6 en trichloornitrobenzol 1. 2. 5. 6:

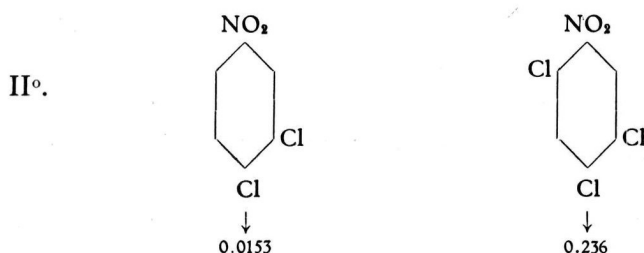
$$\frac{0.00132}{0.000033} = 40.$$

C. De beweeglijkheid van een uittredend Cl-atoom wordt vergroot door invoering van een *meta*-standig Cl-atoom:



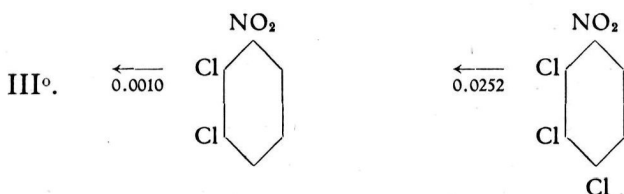
Chloornitrobenzol 1. 2 en dichloornitrobenzol 1. 2. 4:

$$\frac{0.0141}{0.0002} = 70.5$$



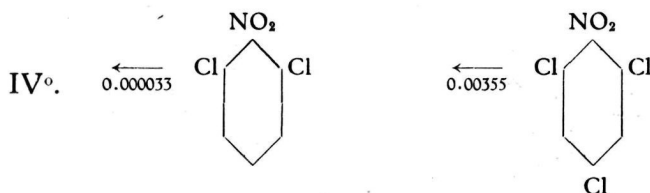
Dichloornitrobenzol 1. 3. 4 en trichloornitrobenzol 1. 3. 4. 6:

$$\frac{0.236}{0.0153} = 15.4$$



Dichloornitrobenzol 1. 2. 3 en trichloornitrobenzol 1. 2. 3. 4:

$$\frac{0.0252}{0.0010} = 25.2$$

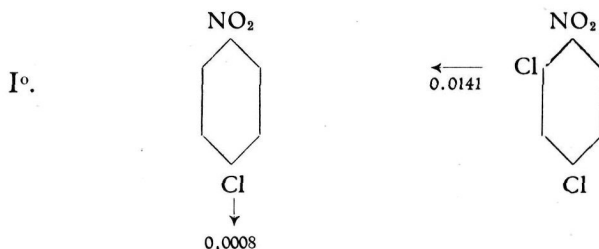


Dichloornitrobenzol 1. 2. 6 en trichloornitrobenzol 1. 2. 4. 6:

$$\frac{0.00355}{0.000032} = 107.6$$

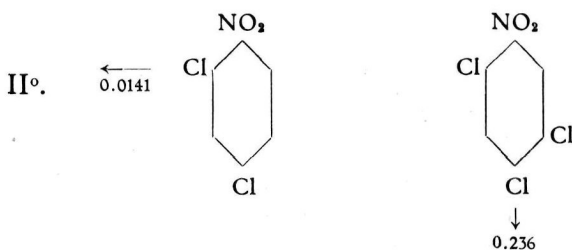
3°. *Afwijkingen* van de sub 2° gestelde regelmatig-
heden zijn:

A. Bij invoering van een *para*-standig Cl-atoom t.o.v.
het uittredend Cl-atoom, wordt een *ander* Cl-atoom be-
weeglijk gemaakt: *diversie*.



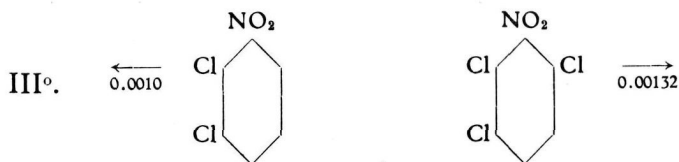
Chloornitrobenzol 1. 4 en dichloornitrobenzol 1. 2. 4:

$$\frac{0.0141}{0.0008} = 17.6.$$



Dichloornitrobenzol 1. 2. 4 en trichloornitrobenzol 1. 2. 4. 5:

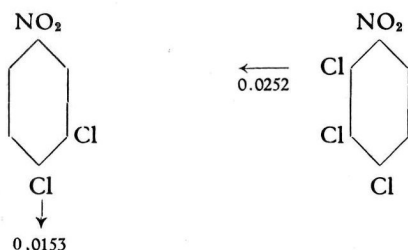
$$\frac{0.236}{0.0141} = 16.7$$



Dichloornitrobenzol: 1. 2. 3 en trichloornitrobenzol 1. 2. 5. 6:

$$\frac{0.00132}{0.0010} = 1.32.$$

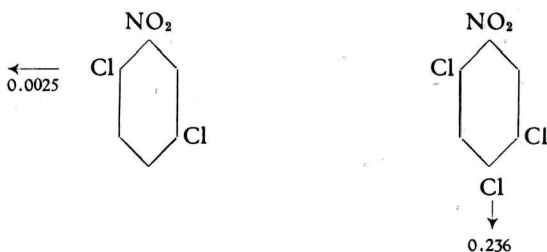
IV°.



Dichloornitrobenzol 1. 2. 4 en trichloornitrobenzol 1. 2. 3. 4:

$$\frac{0.0252}{0.0153} = 1.65.$$

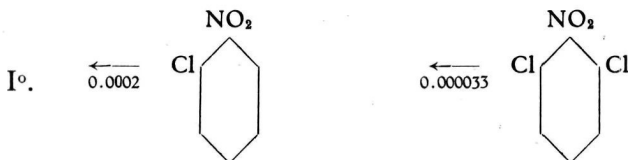
B. Bij invoering van een *meta*-standig Cl-atoom t.o.v. het uittredend Cl-atoom wordt eveneens een *andere* Cl-atoom beweeglijk gemaakt:



Dichloornitrobenzol 1. 2. 5 en trichloornitrobenzol 1. 2. 4. 5:

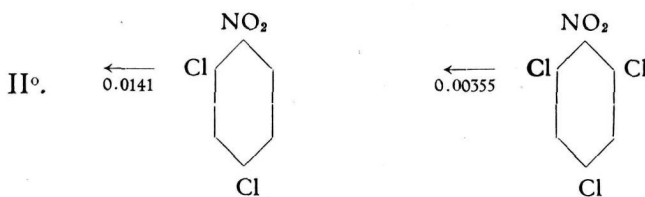
$$\frac{0.236}{0.0025} = 94.4.$$

C. Bij invoering van een *meta*-standige Cl-atoom t.o.v. het uittredend Cl-atoom wordt in de volgende gevallen de beweeglijkheid *verkleind*



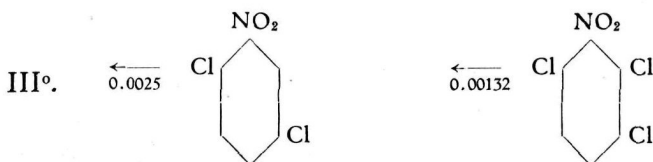
Chloornitrobenzol 1. 2 en nitrodichloorbenzol 1. 2. 6:

$$\frac{0.000033}{0.0002} = 0.165.$$



Dichloornitrobenzol 1. 2. 4 en trichloornitrobenzol 1. 2. 4. 6:

$$\frac{0.00355}{0.0141} = 0.25$$

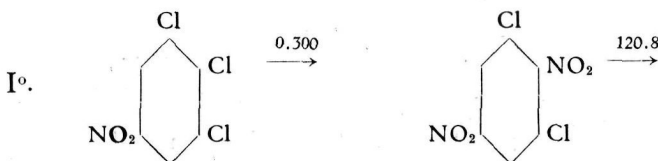


Dichloornitrobenzol 1. 2. 5. en trichloornitrobenzol 1. 2. 5. 6:

$$\frac{0.00132}{0.0025} = 0.53.$$

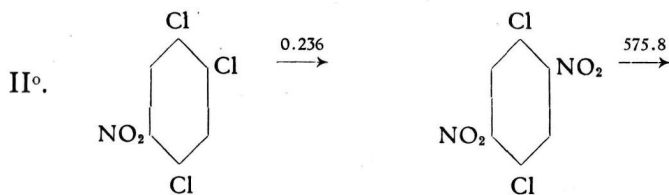
Wij vinden hier in alle drie gevallen, dat een nitrogroep vicinaal tusschen twee Cl-atomen geplaatst wordt. Deze configuratie heeft een *vertragende* invloed op de substitutie snelheid, zooals reeds bij het kwalitatief gedeelte van dit overzicht werd besproken.

4°. Vergelijkt men de beweeglijkheid van het Cl-atoom in die trichloornitrobenzolen, welke bij omzetting met natriummethylaat in een zelfde dichloornitrobenzol overgaan als sommige dichloordinitrobenzolen, waarbij een gelijkstandige nitrogroep uittreedt, dan merken wij een veel grootere reactiviteit op van de nitrogroep boven het Cl-atoom.



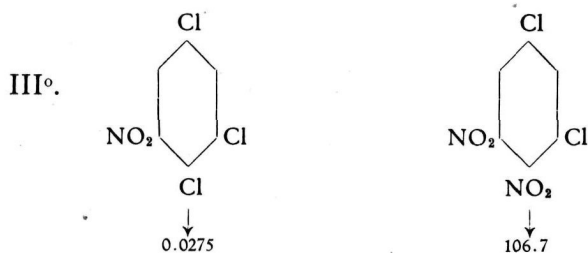
Trichloornitrobenzol 1.3.4.5 en dichloordinitrobenzol 1.3.2.5:

$$\frac{120.8}{0.300} = 402.5.$$



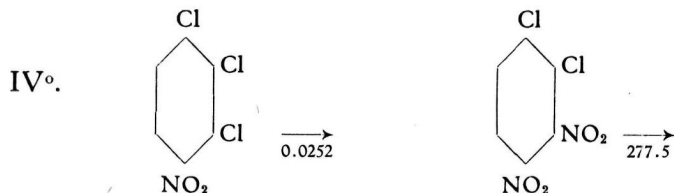
Trichloornitrobenzol 1.2.4.5 en dichloordinitrobenzol 1.4.2.5:

$$\frac{575.8}{0.300} = 2439.9$$



Trichloornitrobenzol 1.2.3.5 en dichloordinitrobenzol 1.3.5.6:

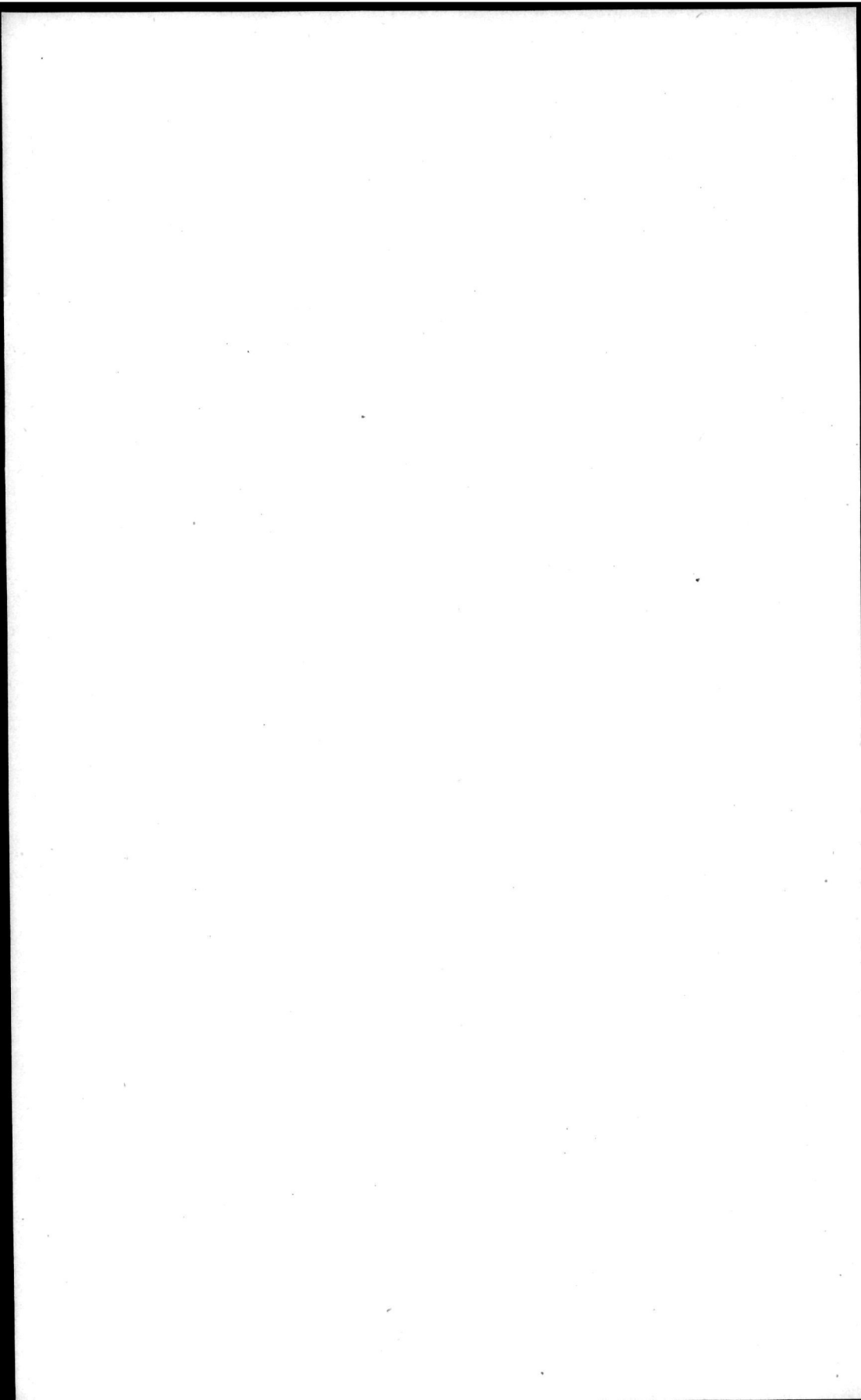
$$\frac{106.2}{0.0275} = 3880$$



Trichloornitrobenzol 1.2.3.4 en dichloordinitrobenzol 1.2.3.4:

$$\frac{277.5}{0.0252} = 11012.$$

Een nitrogroep, die beweeglijk is gemaakt onder invloed van een andere nitrogroep, bezit een veel grootere substitutiesnelheid, dan een Cl-atoom in dezelfde omstandigheden.



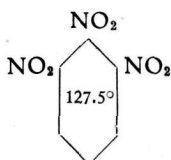
II^e AFDEELING.

DE TRINITROBENZOLEN EN HUNNE OMZET-
TINGEN MET NATRIUMMETHYLAAT.

HOOFDSTUK I.

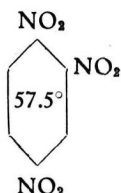
Historisch overzicht van de bereidingswijzen der trinitrobenzolen.

A. Trinitrobenzol 1. 2. 3.



KÖRNER en CONTARDI ¹⁾ hebben 2. 6 dinitraniline in salpeterzuur (s.g.: 1.4) gesuspendeerd en hierin nitreuze dampen geleid. Het kristallijn uitgescheiden 2. 6 dinitrobenzoldiazoniumnitraat wordt in eene met ijs afgekoelde waterige oplossing van kopersulfaat en natriumnitriet uitgegoten, waaruit zich, onder stikstofontwikkeling, het ruwe trinitrobenzol als een nagenoeg kleurloze vaste stof afzet. Zij nemen deze in aether op, filtreeren de aetherische oplossing en dampen vervolgens den aether af. Door het ruwe trinitrobenzol 1. 2. 3 zoelang in salpeterzuur (s.g.: 1.4) te koken, totdat zich geen roode dampen meer ontwikkelen en ten slotte uit alcohol om te kristalliseeren, verkrijgen zij zwak groen getinte, prismatische kristallen met een smpt. 127.5°.

B. Trinitrobenzol 1. 2. 4.



¹⁾ Atti R. Accad. dei Lincei [5] **23**, II 464 (1914); C **1915**, (I), 731.

P. HEPP ¹⁾ heeft 40 gr. p. dinitrobenzol (smpt. 71°) met 120 gr. van een mengsel van 2 vol. pyrozwavelzuur op 1 vol. sterk salpeterzuur, gedurende 24 uur zacht gekookt en daarna het reactie mengsel in water uitgegoten, waarbij een wit neerslag ontstaat, dat bijna uitsluitend uit onveranderd p dinitrobenzol bestaat. De vaste stof wordt afgezogen en het filtraat met aether uitgeschud.

Nadat de aetherlaag met een verdunde sodaoplossing is geschud, om eventueel geyormde phenolen af te scheiden, houdt HEPP een olie over, welke hij niet tot kristallisatie kan brengen. Door de, bij het historisch overzicht der omzettingen nader te beschrijven, behandeling met alcoholische ammoniak, resp. met aniline, staat het vast, dat deze olie grootendeels trinitrobenzol 1. 2. 4 geweest is.

LOBRY DE BRUYN ²⁾ heeft de bereidingswijze vlg. HEPP belangrijk verbeterd door, als volgt, te werk te gaan. Twee porties van 40 gr. p. dinitrobenzol worden in twee langhalzige kolven vlg. WÜRTZ elk met 500 gr. van een mengsel van gelijke volumina pyrozwavelzuur en rood rookend salpeterzuur op een oliebad verhit gedurende 50—60 uur t. w. den eersten dag bij een temperatuur van 60°—90° en iederen daar op volgenden dag 10°—15° hooger totdat, op den laatsten dag, een temperatuur van 155° was bereikt. Het verloop van de reactie werd gecontroleerd door een proefje in water uit te gieten en het smpt. van het nitratieproduct te bepalen. De reactie werd begeleid door eene langzame oxydatie.

Tenslotte werd het reactiemengsel in water uitgegoten, waarbij naast vaste stof ook een olie werd verkregen. Het zure, waterige filtraat werd met chloroform geëxtraheerd. Na afdampen van de chloroform bleef hier eveneens een geel gekleurde olie achter, welke met de eerstvermelde uit water geprecipiteerde olie werd verenigd. Deze olie werd met een waterige soda oplossing behandeld en daarna gedroogd. Na eenige tijd werd de olie kristallijn. De aldus

¹⁾ A. **215**, 361 (1882).

²⁾ Rec. **9**, 186 (1890).

verkregen kristallen werden in een retort op een oliebad bij 140° gereinigd door in het gesmolten product een stroom CO_2 gas te leiden, waardoor het onveranderd p. dinitrobenzol, dat bij hoge temperatuur zeer vluchtig is, zich in het koude gedeelte van den hals van de retort afzette in den vorm van kristalplaatjes. Op den bodem van de retort bleef het trinitrobenzol achter, dat door koken met salpeterzuur (s.g.: 1.4) werd gereinigd om vervolgens uit HNO_3 , aether of methyl-, resp. aethylalcohol, waaraan een spoortje HCl is toegevoegd, omgekristalliseerd te worden. Smpt.: 57.5° .

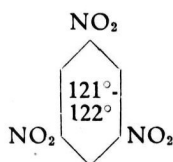
KÖRNER en CONTARDI ¹⁾ hebben 2.4 dinitraniline (smpt. 180°) met een gelijk gewicht HNO_3 (1.48) vermengd en in de reactievloeistof bij 0° gasvormig salpeterzuur ingeleid, totdat deze daarmee is verzadigd. Zij lossen het aldus verkregen diazoniumnitraat in water van 0° op, en voegen dit onder roeren bij een oplossing van kopersulfaat en natriumnitriet en verwarmen dit mengsel op een waterbad. Het ruwe trinitrobenzol, dat zich onder rijkelijke stikstofontwikkeling heeft gevormd, wordt gereinigd door het met salpeterzuur (1.4) gedurende meerdere uren te koken. Het hierbij, in kleine hoeveelheden, ontstane pikrinezuur wordt door uitwasschen met water verwijderd. Na omkristallisatie achtereenvolgens uit verdund salpeterzuur en aether verkrijgen zij bijna kleurloze kristalplaatjes. Smpt. 61° .

M. GIUA ²⁾ heeft 0.4 gr. 3. 4. 6 trinitrobenzoëzuur ($\text{COOH} = 1$) met 0.6 gr. magnesia gedurende 10 uur op 200° in een toegesmolten buis verhit en hierbij het ontstaan in bevredigende opbrengst van trinitrobenzol 1. 2. 4 Smpt. $61-62^{\circ}$ geconstateerd. Bij het openen van de buis, constateerde hij CO_2 . Het gelukte hem niet, de CO_2 -groep af te splitsen door dit 3. 4. 6 trinitrobenzoëzuur gedurende langen tijd te koken met verdund zoutzuur in waterige oplossing, zooals dit wel plaats heeft met sym. trinitrobenzoëzuur, wanneer men hieruit het overeenkomstige trinitrobenzol wil bereiden.

¹⁾ Atti. R. Accad. dei Lincei [5], **23**, I, 633. (1914), C **1914**, II. 983.

²⁾ Gazz. chim. ital. **45** [I] 352 (1915); C **1915** II 600.

C. Trinitrobenzol 1. 3. 5.



KEKULÉ ¹⁾ bericht reeds, dat m. dinitrobenzol, met een mengsel van salpeterzuur en pyrozwavelzuur behandeld, genitreerd wordt. Hij geeft echter geen verdere aanwijzingen over het trinitrobenzol, dat hierbij ontstaat.

P. HEPP ²⁾ heeft 2 gr. dinitrobenzol (smpt. 87°) met 20 gr. van een mengsel van 2 vol. pyrozwavelzuur op 1 vol. geconc. salpeterzuur in een toegesmolten buis verhit gedurende 1 dag op 80° en gedurende 2 à 3 dagen op 130–140°. Het reactiemengsel werd in water uitgegoten. Het witte neerslag, dat zich hierbij afscheidt vertoonde reeds, na enkele malen uit alcohol of azijnzuur omgekristalliseerd te zijn, het goede smpt. : 121–122°. Uit 4 gr. dinitrobenzol, verkreeg hij 1.45 gr. geheel zuiver trinitrobenzol 1. 3. 5.

FRIEDLÄNDER ³⁾ heeft uit kristallografische metingen afgeleid, dat in dit produkt de nitrogroepen op gelijke wijze in den benzolkern aanwezig zijn als bij het trinitrotoluol en het pikrinezuur het geval is. HEPP ⁴⁾ heeft deze structuur analogie opgehelderd, door het trinitrobenzol te verhitten met ferricyaankalium in zwak alkalische oplossing (Na₂CO₃), waarbij het kaliumzout van het pikrinezuur ontstond. Door dit zout met alcohol en zwavelzuur te behandelen werd het vrije pikrinezuur geïsoleerd met een smpt. 122.5°.

LOBRY DE BRUYN ⁵⁾ heeft het voorschrift van HEPP nagevolgd en door enkele wijzigingen een betere opbrengst verkregen.

Volgens D.R.P. N°. 77353 (C 5009) Kl. 12 (1894) wordt

¹⁾ Ann. **137**, 167 (1866).

²⁾ B. **9**, (I), 403 (1876).

³⁾ Z. f. Kryst. u. Min. **1879**, 171; Jb. **1879**, 394.

⁴⁾ B. **13**, (II), 2347 (1880).

⁵⁾ Rec. **13**, 148 (1894).

2. 4. 6. trinitrobenzoëzuur of een zout daarvan, verhit met water of waterige oplosmiddelen als gewone alcohol, soda-oplossing e. d.

Wordt dit zuur met water bij 100° verhit, dan scheidt het daarin onoplosbare trinitrobenzol 1. 3. 5. zich hieruit in volkomen zuiveren toestand af.

HILL EN TORRAY ¹⁾ hebben aequimoleculaire hoeveelheden van het Na-zout van nitromallonzuur-aldehyde en zoutzuur in verdunde waterige oplossing bijeen gevoegd en resp. na lang staan bij kamertemperatuur of na korte verwarming, sym. trinitrobenzol verkregen. In de reactie-vloeistof werd mierenzuur aangetoond. Het D.R.P. 234726 ²⁾ geeft een bereidingswijze uit de halogeen derivaten van het sym. trinitrobenzol aan.

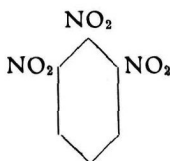
¹⁾ Am. chem. J. **22**, 97, (1895).

²⁾ C. **1911**, I, 1767.

HOOFDSTUK II.

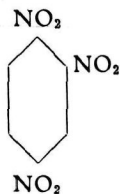
Historisch overzicht van de omzettingen der trinitrobenzolen.

A. Trinitrobenzol 1. 2. 3.



KÖRNER EN CONTARDI¹⁾ hebben dit isomeer met alcoholische ammoniak behandeld en verkregen 2.6 dinitraniline. Met NaOH of KOH verkregen zij 2.6 nitrokaliumphenolaat.

B. Trinitrobenzol 1. 2. 4.



HEPP²⁾ heeft de olie van welke hij vermoedde dat zij trinitrobenzol 1. 2. 4 zoude zijn, met geconc. alcohol. ammoniak behandeld en een geel, gekristalliseerd produkt verkregen dat, uit alcohol, als kleine glanzende korrels kristalliseerde met een smpt. 175°, d.i.: 2.4 dinitraniline. In alcohol opgelost en met aniline gekookt, werden fijne roode naaldjes met een smpt. 153° verkregen van het dinitrodiphenylamine.

¹⁾ Atti. R. Accad. dei Lincei [5], **23**, II, 464 (1914); C **1915** (I) 731.

²⁾ A. **215**, 362 (1882).

Deze zelfde stof verkreeg n.l. ook CLEMM¹⁾ door inwerking van 1 broom-, 2.4 dinitrobenzol op aniline. Met verd. loog in waterige oplossing gedurende korten tijd gekookt, verkreeg HEPP lichtgeel gekleurde, bij 112° smeltende, kristalplaatjes: 1. 2. 4 dinitrophenol (OH = 1) met het goede smpt.: 114°.

LOBRY DE BRUYN²⁾ heeft de volgende omzettingen met dit isomeer verricht.

1°. *Natriummethylaat.*

Ongeveer $\frac{1}{2}$ gr. Na werd opgelost in 50 c.c. methylalcohol waarna 1 gr. van het isomeer werd toegevoegd. Reeds voor dat het trinitrobenzol geheel in oplossing was gegaan werd de vorming van natriumnitriet aangetoond. De oplossing werd bij den aanvang van de inwerking rood gekleurd. Deze kleur verdween echter spoedig. Hij verkreeg het 1. 2. 4 dinitranisol (OCH₃ = 1) met een smpt. 88°.

2°. *Natriumaethylaat.*

Op gelijke wijze te werk gaande met een natriumaethylaatoplossing, verkreeg LOBRY DE BRUYN een mengsel, waaruit hij resp. 42 % dinitrophenetol 1.2.4, smpt. 86° en 51 % dinitrophenol 1.2.4 smpt. 112° afzonderde. Hij schrijft het ontstaan van het phenol toe aan de hygroscopiciteit en het watergehalte van den methylalcohol. Ook constateert hij een reduceerende inwerking van het aethylaat op het trinitrobenzol.

3°. *Natriumcarbonaat en natronloog.*

1.03 gr. trinitrobenzol worden aan een terugvloekoeler gekookt met een overmaat natriumcarbonaat. Langzamerhand lost het nitrobenzol geheel op (in c.a. 1½ uur tijds). Nadat de vloeistof werd aangezuurd, bleek 90 % omgezet te zijn in 1.2.4 dinitrophenol smpt. 112°. Met natronloog is het verloop van de reactie veel minder scherp. Wordt met een 5 % ige NaOH-oplossing bij kamertemperatuur gewerkt, dan wordt de vloeistof donker rood gekleurd en

¹⁾ J. f. pr. chem. **1870**, (I), 175.

²⁾ Rec. **9**, 186 (1890).

treedt een gecompliceerde reactie op. Bij verwarming wordt de kleur nog donkerder. Behandelt men het trinitrobenzol 1.2.4 met een sterk verdunde NaOH-oplossing bij kamertemperatuur en schudt men de vloeistof van tijd tot tijd goed door, dan blijkt 55 % omgezet te zijn in het meer genoemde 1.2.4 dinitrophenol (smpt. 112°). In alle gevallen constateert LOBRY DE BRUYN nitrietvorming.

4°. *Cyaankalium in methylalcoh. oplossing.*

Worden 0.5 gr. trinitrobenzol en 0.17 gr. KCN elk afzonderlijk opgelost in absoluten methylalcohol en vervolgens bij 25° bijeen gevoegd en de vloeistof op een volumen van 30 c.c. gebracht, dan treedt onmiddellijk een donkerroode kleur op, welke na eenige dagen wederom veel helderder wordt. Dampst men het reactiemengsel in een porceleine schaal in tot dat het bijna droog is en wordt de vochtige bruine korst met water opgenomen en de vaste stof afgefiltreerd en uitgewasschen om vervolgens met verdund salpeterzuur (s.g. 1.3) te worden gekookt dan verkrijgt men door omkristalliseeren uit alcohol lange gelige naalden, van het 1.2.4 dinitranisol, smpt. 88°. Het KCN in methylalcoh. oplossing reageert dus als natriummethylaat.

5°. *Methylalcohol.*

Wordt o. i. gr. assym. trinitrobenzal met methylalcohol verhit, gedurende achtereenvolgens 2 uur bij 100°, 1½ uur bij 115–120° en ten slotte 1 uur bij 150°, dan ontstaat eveneens 1.2.4 dinitranisol.

6°. *Water.*

Wordt dit isomeer met water gedurende 5 à 6 uur op 150–160° verhit, dan blijkt slechts een klein gedeelte te zijn omgezet en is er 1.2.4 dinitrophenol met een smpt. 112° gevormd.

KÖRNER en CONTARDI¹⁾ hebben het door hen uit 1.2.4 dinitraniline bereide assym. trinitrobenzol met alcoh. ammoniak in een toegesmolten buis verhit op 140° en verkregen dit aniline *quantitatief* terug.

¹⁾ Atti R. Accad dei Lincei [5] **23**, I, 633 (1914); C **1914**, (II) 983.

C. Trinitrobenzol 1.3.5.

HEPP ¹⁾ heeft het symm. trinitrobenzol met kaustische alkaliën behandeld, waarbij de vloeistof bloedrood gekleurd wordt, terwijl hij meent, een genitreerd phenol te hebben verkregen.

LOBRY DE BRUYN heeft met dit isomeer de volgende omzettingen uitgevoerd.

1°. *Natriummethylaat* ²⁾

Symm. trinitrobenzol met een methylalcoh. oplossing van natriummethylaat behandeld, wordt reeds dadelijk krachtig aangegrepen, terwijl een bloedroode kleur op treedt, die niet meer weggaat of helderder wordt. Men verhit de reactievloeistof nog eenigen tijd op het waterbad en laat 24 uur staan. Daarna zijn zeer lange kleurlooze naalden van het bij 105° smeltende dinitranisol 1.3.5 uitgekristalliseerd.

2°. *Natriumaethylaat* ³⁾

Omdat de reduceerende werking op het sym. trinitrobenzol van de aethylaatoplossing veel sterker is dan die van het methylaat, moet men in zeer verdunde oplossing werken. 1 gr. trinitrobenzol wordt in 62.5 c. c. aethylalcohol opgelost, hierbij voegt men de benodigde hoeveelheid Na-aethylaat en laat eenige dagen staan, waarna het gevormde 1.3.5 dinitrophenol met smpt. 90° geïsoleerd kan worden.

3°. *Natriumcarbonaat en natronloog.*

Even als bij het assym. trinitrobenzol, is de inwerking van natronloog veel minder eenvoudig dan die van een sodaoplossing. Worden 3 gr. trinitrobenzol gekookt met 20 c. c. van eene, bij kamertemperatuur aan Na₂CO₃ verzadigde, oplossing, welke daarna op 200 c. c. worden verdund, dan wordt de oplossing bruin gekleurd. Na ge-

¹⁾ A **215**, 345 (1882).

²⁾ Rec. **9**, 208 (1890).

³⁾ Voor 2° en volgende zie Rec. **13**, 150 (1894).

durende 2 uur te hebben gekookt, wordt afgekoeld. Er wordt een bruingeel poeder geïsoleerd, dat, na afgefiltreerd te zijn, gewasschen en gedroogd wordt en uit chloroform men ten slotte uit salpeterzuur omgekristalliseerd wordt. Het zijn gele kristallen van tetranitro-azoxybenzol (explosief), waarvan een analyse werd verricht.

Uit 1 gr. trinitrobenzol verkrijgt hij 0.38 gr. tetranitro-azoxybenzol en 0.075 gr. van een bruine amorphe stof, welke niet geïdentificeerd werd, terwijl het overige sym. dinitrophenol bleek te zijn.

Met natronloog verkrijgt men, bij kamertemperatuur werkende, dezelfde omzettingsproducten.

4°. *Alcoholische ammoniak.*

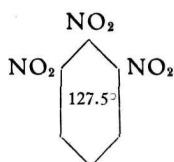
Dit agens levert, na inwerking gedurende enkele dagen, een roodbruin product, dat niet werd geïdentificeerd. Hierbij neemt men een karakteristiek verschil waar, t. o. v. het gedrag van assym. trinitrobenzol met alcoh. ammoniak, waarbij n.l. onmiddellijk de vorming van nitriet optreedt, terwijl bij de behandeling van het sym. trinitrobenzol met alcoh. NH_3 , eerst eenigen tijd later nitrietvorming wordt geconstateerd.

Het sym. trinitrobenzol reageert met een zeer groot aantal verbindingen onder vorming van additieproducten, welke buiten het verband van deze beschouwingen vallen.

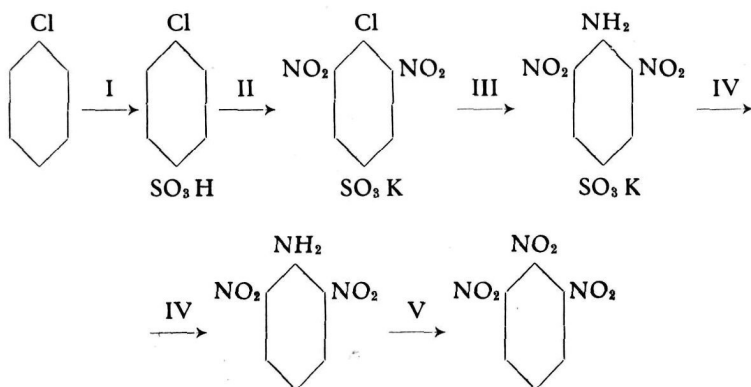
HOOFDSTUK III.

Bereiding der isomere Trinitrobenzolen.

A. Trinitrobenzol 1. 2. 3.



Dit isomeer werd volgens onderstaande schema bereid met chloorbenzol als uitgangsprodukt:



I en II.

112.5 gr. chloorbenzol wordt uit een druppeltrechter, onder krachtig roeren, langzaam toegevoegd aan een mengsel van 220 gr. geconc. zwavelzuur en 100 gr. rookend zwavelzuur (25 % vrij SO_3), bij een temperatuur van 80°C . Na c.a. 5 uur, is alle chloorbenzol gesulfoneerd. Hierna wordt afgekoeld op 40° en, zonder het p.Cl-sulfonzure kalium te isoleren, wordt in de zelfde oplossing, voor het inbrengen

der eerste nitrogroep, 101 gr. KNO_3 , fijn gepoederd en in kleine hoeveelheden te gelijk, bij die temperatuur langzaam toegevoegd.

Vóór het invoeren van de tweede nitrogroep wordt onder afkoeling 350 gr. pyrozwavelvuur (30 % vrij SO_3) aan het reactiemengsel toegevoegd. Daarna wordt langzaam wederom 110 gr. KNO_3 , fijngespoederd, en in kleine hoeveelheden te gelijk toegevoegd, terwijl men de temperatuur op 120-130° brengt. Nadat alle nitraat is toegevoegd, gaat men, bij deze temperatuur, nog 2-3 uur met roeren voort, koelt daarna af en giet het reactiemengsel op 3 K.G. ijs uit. Het helderwitte K-zout van het 3.5 dinitro-4 chloorsulfonzuur scheidt zich hierbij af. De zure vloeistof wordt scherp afgezogen. Uit het filtraat kan door uitzouten met kaliumchloride de opbrengst nog vergroot worden.

Deze bedroeg: 68.5 % terwijl ULLMANN¹⁾ hiervoor 89 % opgeeft. Het is gemakkelijk oplosbaar in warm, weinig oplosbaar in koud water.

III.

120 gram 3.5 dinitro-4-chloorsulfonzuur kali worden in 1½ L. kokend water opgelost, waaraan een overmaat ammoniak wordt toegevoegd onder sterk roeren. De kleurloze oplossing wordt eerst geel, vervolgens oranje en ten slotte rood gekleurd. Bij afkoeling, scheidt zich een gele kristalbrei uit. Men filtreert af, dampst het filtraat in en laat bij bekoeling nogmaals uitkristalliseeren, enz. Er heeft zich als bijproduct een bruinegekleurde olie gevormd, welke zich bij het indampen der filtraten op den bodem van de porceleine schaal afzetten; het kristalliseerde na langen tijd uit en is vermoedelijk 2.6 dinitro-chloorbenzol: Opbrengst; 81 gr. 3.5 dinitro 4 amido 1 benzol-sulfozuur K = 71.3 %. Het bijproduct woog *lucht droog*: 24 gr. = 21.4 % t.o.v. het gewenschte 3.5 dinitro-4-amido-1-benzol-sulfozuur K. ULLMANN geeft een opbrengst van 97 % op, zonder het

¹⁾ A 366, 104 (1909).

optreden van een bijproduct te vermelden. Het hoofdproduct bestaat uit fraai geel gekleurde kristalplaatjes, gemakkelijk oplosbaar in warm water, weinig oplosbaar in kokenden alcohol of aceton.

IV.

100 gr. 3.5 dinitro, 4 amidobenzol-sulfozuur K worden in 1000 cc. 60 %ig zwavelzuur aan een opstijgenden koeler gedurende 7 à 8 uur gekookt, waardoor de sulfogroep afgesplitst wordt, waarbij zich in den hals van den rond bodem goud glanzende blaadjes afzetten. Men laat de vloeistof vervolgens 24 uur lang staan, waardoor het dinitraniline uitkristalliseert. Na deze kristallen afgefiltreerd te hebben, wordt het filtraat in veel water uitgeschonken. Opbrengst: 19 gr. = 30 %. ULLMANN schrijft, 66 %ig zwavelzuur gebruikt te hebben. Bij deze concentratie werkende, kon ik (herhaalde malen) slechts verkoling constateren. Werkende met resp. 45%, 55% en 60 %ig zwavelzuur, verkreeg ik opbrengsten van resp. 26, 27 en 30 % van de theoretisch mogelijke.

Het 2. 6. dinitraniline wordt uit 50 % azijnzuur omgekristalliseerd en als goudgele sterk glanzende kristalplaatjes verkregen met een smpt.: 137°.

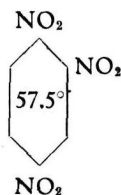
V.

Volgens KÖRNER en CONTARDI ¹⁾ wordt het dinitraniline in salpeterzuur milieu gediazoteerd, door in de reactievloeistof salpeterigzure dampen in te leiden. Daar het dinitraniline en het diazonium-nitraat, dat hierbij ontstaat slechts ten deele oplossen in het salpeterzuur, is het einde van de diazotering moeilijk te bepalen. Wanneer de vloeistof met N₂O₃ verzadigd is. en alle dinitraniline toegevoegd, is zij donker groen gekleurd en wordt het inleiden van salpeterig zuur gestaakt. 21 gr. 2. 6 dinitraniline worden onder krachtig roeren langzaam toegevoegd aan 90 gr. salpeterzuur (s.g. 1.4) hetwelk zich in een rond

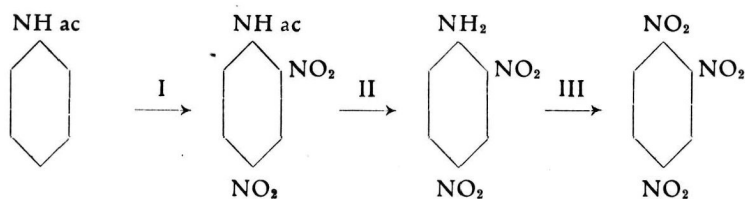
¹⁾ Atti. R. Accad. dei Lincei [5] **23**, I 633 (1914). C **1914** (II) 983.

bodem bevindt, die in een koudmakend mengsel van ijs en keukenzout is geplaatst. De vloeistof wordt door middel van een *hollen* roerder krachtig in beweging gehouden. Deze roerder is met een kwik afsluiting voorzien, terwijl op het kwik een laagje paraffine is gebracht om de inwerking van salpeterigzure dampen op het eerste te voorkomen, daar men deze door den roerder in de reactie vloeistof leidt. Het salpeterig zuur wordt in een distilleerkolfje ontwikkeld door inwerking van As_2O_3 op sterk HNO_3 . Gedurende de diazoteering mag de temperatuur van het reactiemengsel niet boven 0° stijgen. Wanneer alle dinitraniline is toegevoegd en de vloeistof door een overmaat van N_2O_3 donker groen gekleurd is, houdt men met het inleiden hiervan op en zuigt nu zoo lang lucht door de vloeistof tot de overmaat salpeterig zuur weder is verwijderd. Men giet den inhoud van de diazoteeringskolf op 3—4 K.G. ijs uit en voegt hieraan een koude verzadigde oplossing van 90 gr. natriumnitriet, onder krachtig roeren, snel toe. Er heeft een rijkelijke stikstofontwikkeling plaats en het ruwe, vic. trinitrobenzol scheidt zich af. Door het in salpeterzuur (s.g.: 1.4) op te lossen en dit zoo lang te koken, totdat geen nitreuze dampen meer ontwijken, wordt het gereinigd. Bij afkoeling scheiden zich kleine, kleurlooze kristalplaatjes af. Nogmaals uit absol. alcohol omgekristalliseerd, verkrijgt men witte kristalplaatjes met groenachtigen weerschijn. Smpt. 127° . Opbrengst 23.2 gr. = 85 %.

B. Trinitrobenzol 1. 2. 4.



Dit isomeer is bereid volgens onderstaand schema:



I.

100 gr. aceetanilide ¹⁾ worden onder krachtig roeren langzaam toegevoegd aan een mengsel van 600 gr. sterk salpeterzuur (s.g. 1.52) bij een temperatuur van c.a. 0°. In c.a. 2 uur is alles toegevoegd en hierna wordt nog gedurende een half uur met roeren voortgegaan. Men giet vervolgens op ijs uit. De uitgescheiden dinitro=aceet=verbinding wordt afgezogen en uitgewassen en vervolgens bij 70°–80° gedroogd. Zij is licht geel gekleurd, de opbrengst is *quantitatief*.

II.

De droge aceetverbinding wordt verzeept door deze snel toe te voegen aan de vijfvoudige hoeveelheid geconc. zwavelzuur welke op 110° is verwarmd. Na 5 min. wordt het reactiemengsel op 50° afgekoeld en daarna op *veel* ijs uitgetogen. Opbrengst: *quantitatief*. Uit alcohol omgekristalliseerd, vertoont het dinitraniline een smpt. 176°–177°.

III.

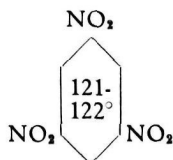
100 gr. 2. 4 dinitraniline worden op gelijke wijze als voor het 2. 6 dinitraniline in dit hoofdstuk sub A is aangegeven, in 500 c.c. HNO₃ (s.g. 1.4) gesuspenderd en naar de aldaar beschreven methode vlg. KÖRNER en CONTARDI gediazoteerd. Ook hier gaat de optredende diazoverbinding slechts gedeeltelijk in oplossing. De reactievloeistof wordt, nadat de overmaat salpeterigzuur verwijderd is, op 3 K.G. ijs uitgetogen, waarop men een koude, verzadigde oplossing van 900 gr. NaNO₂ onder krachtig

¹⁾ Ber. 17, 148 (1884).

roeren langzaam toevoegt. Onder sterke stikstofontwikkeling scheidt zich een baksteenroode, vaste stof af, welke afgezoogen en zuurvrij gewasschen wordt. Ook hier kristalliseert men om uit salpeterzuur 1.4, terwijl men het reinigt door deze oplossing zoolang te koken, totdat geen nitreuze dampen meer ontwijken. Opbrengst: 105 gr. = 90.2 %.

Uit alcohol omgekristalliseerd verkrijgt men bijna kleurlooze kristalplaatjes met een groenachtige weerschijs, smpt.: 127.5°.

C. Trinitrobenzol 1.3.5.



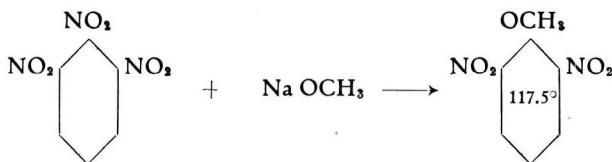
Dit isomeer werd betrokken van de fa. KAHLBAUM te Berlijn. Het waren kleurlooze kristalplaatjes met een geelgroene weerschijs smpt. : 121°—122°. Het product was dus zonder meer bruikbaar voor de hierna te beschrijven omzettingen.

HOOFDSTUK IV.

Qualitatief onderzoek van de omzettingen producten der trinitrobenzolen met natriummethylaat.

A. Trinitrobenzol 1.2.3 + NaOCH₃.

5 gr. trinitrobenzol 1.2.3 worden met 55 c. c. 0.4755 n. natriummethylaatoplossing overgoten. Bij kamertemperatuur treedt oogenblikkelijk een roode kleur op, welke snel verdwijnt wanneer gedurende $\frac{1}{2}$ uur, op het waterbad, gekookt wordt, om de omzetting volledig te doen zijn. Na bekoeling laat men 24 uur staan; de vloeistof is met een viltachtige kristal massa gevuld, welke, na afgezogen te zijn, uit alcohol wordt omgekristalliseerd en een smpt. 118° vertoont. Door Prof. HOLLEMAN ¹⁾ is het 2.6 dinitroanisol bereid met een smpt. 117.5° . Bij het vic. trinitrobenzol is dus naar verwachting de middenstandige nitro-groep beweeglijk gebleken volgens het schema:



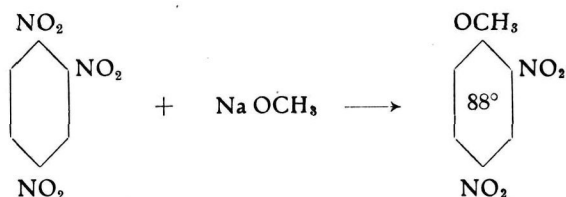
B. Trinitrobenzol 1.2.4 + NaOCH₃.

5 gr. trinitrobenzol 1.2.4 worden op gelijke wijze als bij het bovenstaande vic. isomeer met dezelfde hoeveelheid

¹⁾ Rec. **21**, 447 (1902).

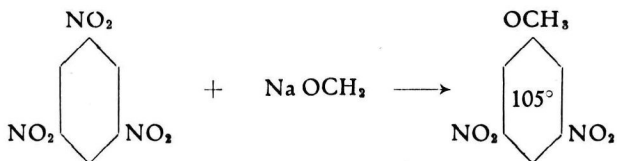
natriummethylaat oplossing behandeld. Hier treedt, voorbijgaand, ook een donkerroode kleur op, welke na het koken verdwenen is.

Na beeindiging van de reactie zijn fraaie kleurloze kristalnaalden uitgekristalliseerd. Uit methylalcohol omgekristalliseerd, vertoonen zij het smpt. 88° . In overeenstemming met de uitkomsten van LOBRY DE BRUYN ¹⁾ is *quantitatief* 2.4 dinitranisol gevormd:



Trinitrobenzol 1.3.5 + NaOCH₃.

5 gr. trinitrobenzol worden geheel als boven met natriummethylaat-oplossing behandeld. Bij kamertemperatuur vindt onmiddellijk het optreden van een bloedroode kleur plaats, welke na het opkoken, niet verdwijnt. Na bekoeling zetten zich kleurloze kristallen van 1.3.5 dinitranisol in de rood gekleurde oplossing af. Dit omzettingsproduct heeft een smpt. 105° , zooals ook reeds door LOBRY DE BRUYN ²⁾ is gevonden.



De intensief rood gekleurde verbinding, welke LOBRY DE BRUYN voor het explosieve tetranitro-azaxybenzol houdt, is in geringe hoeveelheid ontstaan. Men kan haar niet

¹⁾ Rec. **9**, 190 (1890).

²⁾ Rec. **9**, 208 (1890).

afzonderen. Waar LOBRY DE BRUYN, bij de inwerking van kaustische loog op dit isomeer eveneens de vorming van tetranitroazoxybenzol constateerde en ook door STEGER ¹⁾ voor het m. dinitrobenzol een reduceerende inwerking van het methylaate is geconstateerd onder vorming van m.dinitrazoxybenzol, lijkt het mij het meest aannemelijk, dat, in dit geval, eveneens tetranitroazoxybenzol in geringe hoeveelheid wordt gevormd en wel, naar alle waarschijnlijkheid, onder invloed van de niet onbelangrijke hoeveelheid NaOH, die in de methylaate-oplossing aanwezig is. Immers de gebezigde methylalcohol bevatte 1.80 % water. Zuurt men een gedeelte van het reactiemengsel aan met sterke zuren, dan wordt de kleur een weinig helderder. Door het roodgekleurde filtraat te koken met een weinig Noriet wordt de kleur sterk geabsorbeerd. Na afgefiltreerd te zijn, bleek mij, dat een proefje zeer goed met phenolphthaleïne als indicator getitreerd kan worden.

¹⁾ Diss. Amsterdam, pag. 27 (1898).

HOOFDSTUK V.

Meting van de reactiesnelheden der omzettingen der trinitrobenzolen met natriummethylaet.

Inleiding. Bij de kwalitatieve onderzoeken van de omzettingen der trinitrobenzolen was reeds gebleken, dat de reactie *zeer snel* verloopt. Waar TER WEEL de dinitro chloorbenzolen in de ijskist ¹⁾, die als thermostaat bij 0° dienst deed, met methylaet heeft omgezet en ook DEN HOLLANDER zijne metingen van de reactiesnelheden der dinitrodichloorbenzolen bij die temperatuur heeft gemeten, waren de snelheidsmetingen voor de trinitrobenzolen, die door de aanwezigheid in den benzolkern van een derde nitrogroep, nog veel sneller met natrium methylaet reageeren, ook op deze uitvoeringswijze aangewezen.

Ook hier is de reactie als bimoleculair te beschouwen voor alle drie trinitrobenzolen:



De bij het sym. trinitrobenzol optredende nevenreactie, waarbij door eene reduceerende inwerking van het methylaet de rood gekleurde azoxyverbinding ontstaat kan, daar zij in zoo geringe mate optreedt, voor ons doel verwaarloosd worden.

Uitvoering. Gezien de geringere oplosbaarheid der trinitro benzolen in methylalcohol, werd in de halve concentratie van de omzettingen der trichloornitrobenzolen gewerkt. Hiertoe werd ieder maal 2.8213 gr. van elk isomeer afgewogen en met c.a. 210 c.c. methylalcohol in een maatkolf van 250 c.c. gespoeld en hierin zoo lang geschud, tot alle vaste stof in

¹⁾ Diss. TER WEEL pag. 40, (1916), Rec **35**, 52 (1915).

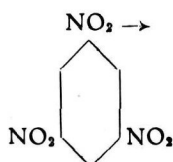
oplossing is gegaan. Vervolgens werd de kolf, die met een caoutchouc stop was afgesloten, in een wijd batterij glas geplaatst, dat met smeltend ijs was gevuld, terwijl dit laatste zich in de, als thermostaat dienst doende, ijskist bevond. De methylaate oplossing werd eveneens op 0° afgekoeld, terwijl ook een met methylalcohol gevulde kleine spuitflesch constant op 0° werd gehouden. Bij het begin van de reactie werd een droge pipet van 25 c.c. in den ijskist geplaatst. Daar het gebleken was, dat door het toevoegen van de methylaate oplossing een merkbare reactiewarmte vrijkomt, werd een kleiner bakje met ijs en keukenzout gereed gehouden ter afkoeling, gedurende het toevoegen van de methylaate oplossing. Hadden aldus de beide oplossingen een temperatuur van 0° aangenomen, dan werd snel 25 c.c. natrium methylaate oplossing (0.5297 n) toegevoegd, onder koeling in het mengsel van ijs en keukenzout, het volumen der oplossing op 250 c.c. gebracht en het geheel goed door geschud. Daarna werd de maatkolf terstond in het batterijglas met smeltend ijs gebracht, terwijl ervoor zorg gedragen werd, dat de hals van den maatkolf tot boven den deel in het ijs was gezet. Vervolgens werd telkenmale, op de wijze als bij de trichloornitrobenzolen beschreven, 25 c.c. van het reactiemengsel uitgepipetteerd en de reactie stopgezet door den inhoud van de pipet in water uit te laten loopen. Het bleek echter voor het 1. 2. 3_s en het 1. 2. 4 trinitrobenzol, dat reeds 3 à 5 minuten nadat de reageerende stoffen bijeen waren gedaan, de omzettingen zich *quantitatief* hadden voltrokken.

Bij deze temperatuur is de reactiesnelheid van het 1.2.3_s en het 1.2.4 trinitrobenzol *zeer groot* en verloopt de omzetting zoo snel, dat zij niet te meten is.

Voor het sym. trinitrobenzol deed zich de moeilijkheid voor, dat de hierbij optredende intensief rood gekleurde bijproducten het onmogelijk maakte den kleuromslag van phenolphthaleïne en andere, door mij beproefde indicatoren, waar te nemen. Het bleek mij ten slotte, dat de roode kleur belangrijk ophelderde door koken met noriet. Het

filtraat van het in water uitgegoten reactiemengsel werd telkenmale gedurende c.a. 2 uur met een weinig neutraal reagerend noriet uitgekookt. Hierop werd afgefiltreerd en het op het filter achterblijvende noriet met warm CO_2 vrij water uitgewassen waarop het filtraat op de gewone wijze met phenolphthaleïne als indicator getitreerd werd:

C. Trinitrobenzol 1. 3. 5 + Na OCH_3 .



Temp.: 0° . Halve verdunning.

Tijden in minuten.	c.c. azijnzuur 0.1132 n.	K.
0	9.30	
2 $\frac{19}{60}$	8.00	1.67
4 $\frac{9}{60}$	7.43	1.44
6 $\frac{11}{60}$	6.49	1.68
8 $\frac{55}{60}$	5.95	1.50
		gem. 1.57

HOOFDSTUK VI.

Bespreking der resultaten.

In het voorgaande hoofdstuk is gebleken, hoe het vic. en het assym. trinitrobenzol met zoo groote snelheid met natrium methylaate reageeren, dat hunne reactiesnelheden niet voor meting vatbaar zijn. Wanneer men bedenkt dat nitrobenzol niet door methylaate wordt aangetast, terwijl door invoering van een tweede nitrogroep voor het 1. 2. en het 1.4 dinitrobenzol de waarden voor $K^o. \frac{1000}{1.2}$ resp. 0.65 en 1.13 zijn, is het wel te begrijpen dat bij invoering van een derde nitrogroep in den benzol kern, de reactiviteit zoo zeer verhoogd wordt, dat de omzettingssnelheden voor het vic. en voor het assym. isomeer niet meer meetbaar zijn. Het was te verwachten, dat, indien het sym. trinitrobenzol met natriummethylaate behandeld, een dinitranisol zou opleveren, deze omzetting belangrijk langzamer zoude plaats hebben dan die van de beide andere. Dit was dan ook inderdaad het geval. Het is hierbij wel merkwaardig, dat waar het sym. monochloordinitro- en het sym. nitrodichloorbenzol ¹⁾ met natriummethylaate onwerkzaam zijn, het sym. trinitrobenzol, met natrium methylaate behandeld, omgezet wordt in sym. dinitranisol terwijl in slechts zeer geringe hoeveelheid intensief rood gekleurde reductieproducten gevormd worden.

¹⁾ Rec. 35, 16 en 50 (1915.)

Wij krijgen dus:

TABEL 3.

Isomeer.	Ko.	Ko. $\frac{1000}{1.2}$
Trinitro benzol 1.2.3.	zeer groot.	—
1.2.4.	zeer groot.	—
1.3.5.	1.57.	1300.

Van de, tot nog toe in deze richting onderzochte, groepen van verbindingen, bezitten dus de trinitrobenzolen de *grootste* omzettingen snelheden t.o.v. natriummethylaet.

INHOUD.

I^e AFDEELING.

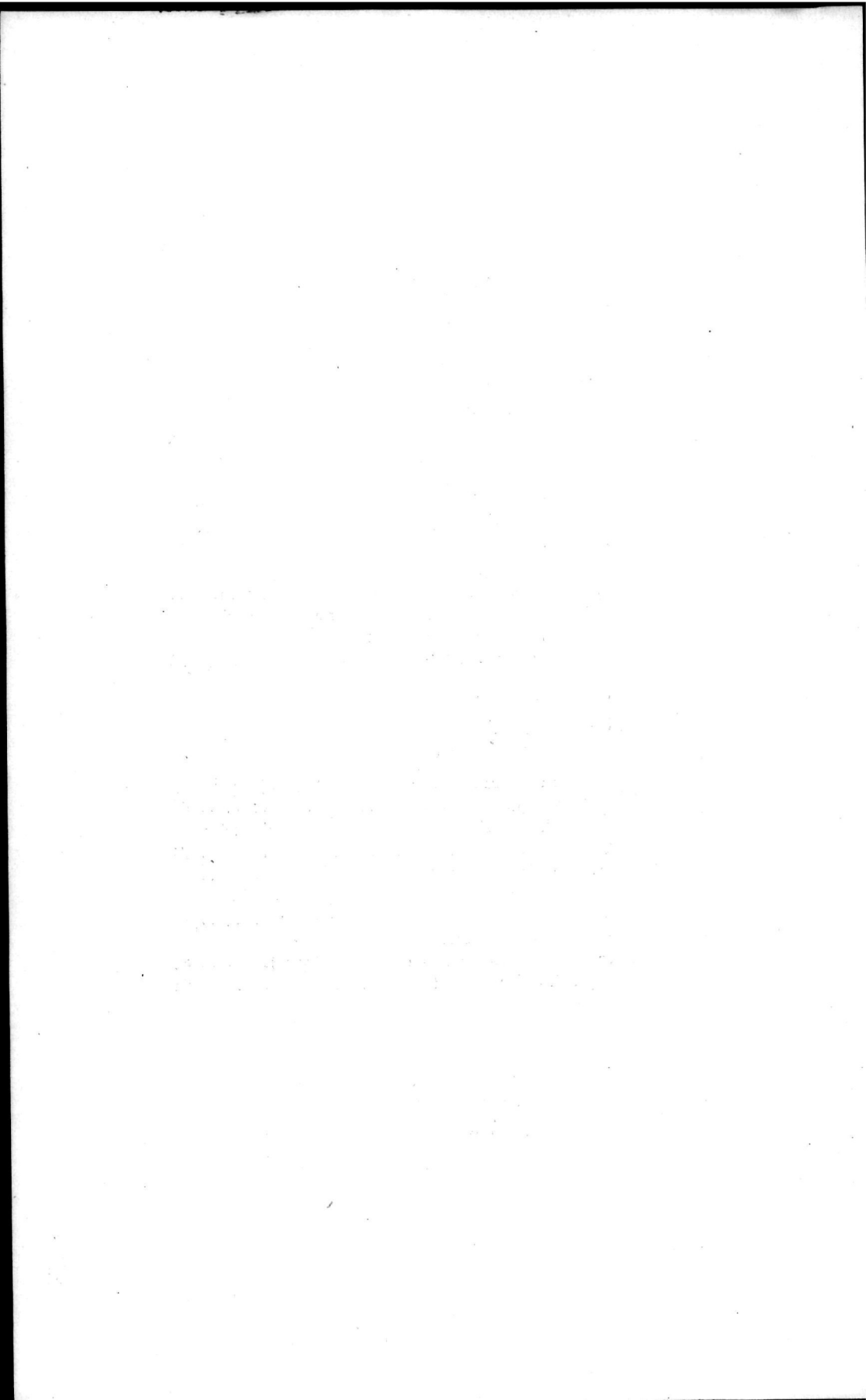
De trichloornitrobenzolen en hunne omzettingen met natriummethylaat.

	Blz.
HOOFDSTUK I. Historisch overzicht van de bereidingen der trichloornitrobenzolen	1
» II. Historisch overzicht van de omzettingsproducten der trichloornitrobenzolen	7
» III. Bereiding der isomere trichloornitrobenzolen	11
» IV. Qualitatief onderzoek van de omzettingsproducten der trichloornitrobenzolen met natriummethylaat	34
» V. Meting van de reactiesnelheden der omzettingen der trichloornitrobenzolen met natriummethylaat	42
» VI. Bespreking der resultaten	52

II^e AFDEELING.

De trinitrobenzolen en hunne omzettingen met natriummethylaat.

HOOFDSTUK I. Historisch overzicht van de bereidingswijzen der trinitrobenzolen	69
» II. Historisch overzicht van de omzettingen der trinitrobenzolen	74
» III. Bereiding der isomere trinitrobenzolen	79
» IV. Qualitatief onderzoek van de omzettingsproducten der trinitrobenzolen met natriummethylaat	85
» V. Meting van de reactiesnelheden der omzettingen der trinitrobenzolen met natriummethylaat	88
» VI. Bespreking der resultaten	91



STELLINGEN.

STELLINGEN.

I.

De bereidingswijze van het 1. 2. 3. 4 trichloornitrobenzol ($\text{NO}_2 = 1$) uit 3. 4. 5 trichloor, 2 nitraniline is te verkiezen boven die door nitratie van vic. trichloorbenzol.

II.

De scheiding van de isomeren, aanwezig in het nitratie-mengsel van JUNGFLEISCH, door eene trapsgewijze behandeling met alcoh. ammoniak, is te verkiezen boven die door gefractionneerde kristallisatie (Jb. **1875**, 325).

III.

Indien in polychloor-mononitro benzol derivaten twee *ortho*-standige Cl. atomen t.o.v. de nitrogroep aanwezig zijn is het te verwachten, dat de substitutiesnelheid veel kleiner is dan die van de andere isomeren in een zelfde groep.

IV.

De reactie van FRIEDEL en CRAFTS wordt het beste verklaard door de dislocatie theorie van BÖESEKEN (Rec. **33**, 195 [1914]).

V.

De boorzuurmethode vlg. BÖESEKEN is de beste om de configuratie van diolen te bepalen (Rec. **30**, 392 [1911] e.v.)

VI.

Ten onrechte schrijft HELLER, bij indigo-achtige stoffen, de chromophore eigenschappen uitsluitend toe aan de daarin aanwezige *stilbeen* dubbel binding (B. **49**, 2757 [1916]).

VII.

De *polarimetrische* bepaling van *chinine* en *cinchonidine* in kinabast is te verkiezen boven alle, tot nog toe voorgelagen, gravimetrische methoden.

VIII.

Ten onrechte kent KOHLSCHÜTTER aan de allotropie van den phosphorus een colloïd-chemisch karakter toe. (B. **47**, 1088 [1914]).

IX.

Het kookpunt van Ozon is door TROOST ongetwijfeld beter bepaald, dan door OLZEWSKI (Cf. **126**, 1751 [1898]).

X.

Het is zeer waarschijnlijk, dat door reacties met radioactieve elementen nog meer eigenschappen van de gewone elementen ontdekt zullen worden (F. PANETH B. **52**, 1704 [1918]).

XI.

Het ware onder de tegenwoordige tijdsomstandigheden gewenscht, dat eene technische bereidingswijze van rietsuiker uit aardappelen werd uitgewerkt. (WATERMAN, Ch. Wbl. **16**, 1230 [1919]).

XII.

De technische bereiding van waterstof peroxyde uit BaO_2 en zwavelzuur is ongetwijfeld beter dan de werkwijze van D. R. P. n° 293087, kl. 12 i (1912) waarbij waterdamp door een oxydatiemiddel als perzwavelzuur gedreven wordt:

XIII.

De onderzoekingen van PICTET en medewerkers hebben het zeer waarschijnlijk gemaakt, dat sommige, zoo niet alle, petroleumsoorten evenals steenkool van plantaardigen oorsprong zijn. (Ann. d. Ch. et d. ph. [9]. T X. 249 [1918]).

