

**DER ISOTOPENAUSTAUSCH ZWISCHEN ANILIN-  
CHLORHYDRAT UND SCHWEREM WASSER.  
(Vorläufige Mitteilung.)**

Von Masao HARADA und Toshizo TITANI.

Eingegangen am 27. Juli 1936. Ausgegeben am 28. August 1936.

Die Austauschreaktion der H-Atome zwischen Anilinchlorhydrat  $C_6H_5NH_3Cl$  und schwerem Wasser wurde unter zwei verschiedenen Versuchsbedingungen untersucht. Dabei ergab sich, dass nicht nur drei H-Atome im  $NH_3Cl$ -Radikal, sondern unter Umständen auch einige (höchstwahrscheinlich drei) H-Atome im Benzolkern austauschbar werden.

**Versuch I.** Eine abgewogene Menge von Anilinchlorhydrat wurde in einer ebenfalls abgewogenen Menge von verdünntem (1 bis 3 prozentigem) schwerem Wasser von der bekannten D-Konzentration bei  $50^\circ C$ . aufgelöst. Nachdem die Lösung in einem zugeschmolzenen Glasrohr verschieden lange auf verschiedenen Temperaturen gehalten worden, wurde das Wasser vom Anilinchlorhydrat durch die Vakuumdestillation bei  $50^\circ C$ . möglichst vollständig abgetrennt und der „scheinbare“ Verteilungsquotient (V. Q.)  $k'$  der D-Atome in der üblichen Weise berechnet. Dabei wurde zuerst angenommen, dass sich nur drei H-Atome im  $NH_3Cl$ -Radikal an der Austauschreaktion beteiligten. Die so berechneten Werte von  $k'$  haben wir in der dritten Reihe der Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1.

Erwärmungs- temperatur ( $^\circ C$ .)	Erwärmungsdauer in Stdn.	$k'$	$n$
(ohne Erwärmung)		$1.10 \pm 0.01^{(1)}$	0
60	0 <sup>(2)</sup>	1.20	0.3
„	1	1.17	0.2
„	3	1.21	0.3
80	0 <sup>(2)</sup>	1.16	0.2
„	1	1.63	1.7
„	3	2.10	3.1
„	120	1.99	2.9

(1) Der Mittelwert aus drei unabhängig ausgeführten Versuchen.

(2) Das Anilinchlorhydrat wurde bei  $60^\circ$  bzw.  $80^\circ C$ . in schwerem Wasser gelöst und sofort durch die Vakuumdestillation bei  $50^\circ C$ . davon abgetrennt.

Auf Grund dieser Versuchsergebnisse nahmen wir an, dass nicht nur drei H-Atome im  $\text{NH}_3\text{Cl}$ -Radikal, sondern auch einige H-Atome in  $\text{C}_6\text{H}_5$  durch die Erwärmung der Lösung mit denen des Wassers allmählich ausgetauscht wurden. Unter dieser Annahme berechneten wir die Anzahl  $n$  dieser H-Atome in  $\text{C}_6\text{H}_5$ . Die so berechneten Werte von  $n$  finden sich in der letzten Reihe der Tabelle 1. Bei dieser Berechnung wurde aber vorausgesetzt, dass der V. Q. der D-Atome zwischen dem  $\text{NH}_3\text{Cl}$ -Radikal und  $\text{H}_2\text{O}$   $k' = 1.1$  und der zwischen  $\text{C}_6\text{H}_5$  und  $\text{H}_2\text{O}$  gleich dem zwischen Benzol und Wasser, d.h.  $k = 0.95$ ,<sup>(3)</sup> ist. Was den kleinen Bruch von  $n$  bei  $60^\circ\text{C}$ . anbetrifft, so wissen wir nicht, ob es sich dabei um die wirkliche Zunahme der austauschbaren H-Atome oder bloss um Experimentalfehler handelt. Aber bei  $80^\circ\text{C}$ . kann man mit Gewissheit sagen, dass drei H-Atome in  $\text{C}_6\text{H}_5$  durch die Erwärmung der Lösung allmählich mit denen des Wassers ausgetauscht wurden und es innerhalb einiger Stunden zum Austauschgleichgewicht kam. Über den Mechanismus der Reaktion wissen wir noch nichts Sicheres.

**Versuch II.** Der zweite Versuch, der wir mit Anilinchlorhydratkristallen ausführten, ist vielleicht interessanter als der erste. Beim Versuch II wurde das Anilinchlorhydrat zuerst in eine gegebene Menge des schweren Wassers bei  $50^\circ\text{C}$ . aufgelöst. Die beiden Substanzen wurden dann sofort durch die Vakuumdestillation bei  $50^\circ\text{C}$ . voneinander getrennt und separat aufbewahrt. Das so behandelte Anilinchlorhydrat und Wasser wollen wir mit  $A_1$  bzw.  $W_1$  bezeichnen. Berechnet man aus diesem Versuch den V. Q. zwischen dem  $\text{NH}_3\text{Cl}$ -Radikal und  $\text{H}_2\text{O}$ , so findet man für diesen stets  $1.1 \pm 0.1$ , welcher Wert mit dem beim Versuch I ohne Erwärmung der Lösung gefundenen gut übereinstimmt. (Vgl. Tabelle 1, die zweite Horizontalreihe.) Dies überzeugte uns davon, dass das Austauschgleichgewicht zwischen dem  $\text{NH}_3\text{Cl}$ -Radikal und  $\text{H}_2\text{O}$  durch diese Behandlung erreicht wurde. Das so behandelte Anilinchlorhydrat  $A_1$  wurde dann, nachdem es auf einer Tonplatte in einem Exsikkator gut getrocknet worden, in einem zugeschmolzenen Glasrohr verschieden lange auf verschiedenen Temperaturen gehalten. Erst nach der Abkühlung wurde  $A_1$  wieder in dem Wasser  $W_1$  gelöst, mit dem die H-Atome im  $\text{NH}_3\text{Cl}$ -Radikal von  $A_1$  im Austauschgleichgewicht gewesen waren. Das aus dieser Lösung durch die Vakuumdestillation bei  $50^\circ\text{C}$ . abgetrennte Wasser nennen wir  $W_2$ . Dieser Versuch zeigte uns, dass die D-konzentration von  $W_2$  kleiner als die von  $W_1$  war. In der dritten Reihe der Tabelle 2 findet sich die relative Abnahme  $\Delta\%$  der D-Konzentration von  $W_2$  im Vergleich mit der von  $W_1$ , die sich aber auf den idealen Fall, wo 2 Mole Anilinchlorhydrat gegen 3 Mole Wasser verwendet wurden, bezieht.

(3) J. Horiuti und M. Polanyi, *Nature*, **134** (1934), 377; *Trans. Faraday Soc.*, **30** (1934), 1164.

Tabelle 2.

Vorwärmung der Kristalle		$\Delta$ %	$n$
Temperatur (°C.)	Dauer in Stdn.		
(ohne Vorwärmung)		6.7 <sup>(4)</sup>	0.5
60	1	4.8	0.3
100	1	5.6	0.4
130	1	5.3	0.4
160	1	24.9	3.1
180	1	23.8	2.9
195	2	25.8	3.4
220	3	23.2	2.9

Diese Ergebnisse legen uns die Vermutung nahe, dass durch die Erwärmung der Anilinchlorhydratkristalle über 160°C. in diesen bzw. in den Molekülen derselben eine sozusagen tautomerische Umwandlung stattfand und dadurch ein Teil der D-Atome im  $\text{NH}_2\text{Cl}$ -Radikal, die durch die Austauschreaktion mit schwerem Wasser  $\text{W}_1$  aufgenommen worden waren, in den Benzolkern derselben Substanz übergangen, so dass beim wiedermaligen Auflösen dieser Kristalle  $\text{A}_1$  im Wasser  $\text{W}_1$  eine Menge der D-Atome aus  $\text{W}_1$  in das  $\text{NH}_2\text{Cl}$ -Radikal des  $\text{A}_1$  aufgenommen wurde. Unter dieser Annahme berechneten wir die Anzahl  $n$  der H-Atome in  $\text{C}_6\text{H}_5$ , die sich an dieser intramolekularen Austauschreaktion beteiligten. Die so gefundenen Werte von  $n$  sind in der letzten Reihe der Tabelle 2 wiedergegeben. Auf Grund dieser Werte ist es ziemlich sicher, dass die tautomerische Umwandlung zwischen 130° und 160°C. stattfindet und dabei höchstwahrscheinlich drei H-Atome im Benzolkern teilnehmen, obwohl wir über Stellung im Benzolkern sowie den kleinen Bruchteil von  $n$ , der bei Temperaturen von unter 130°C. gefunden wurde, zurzeit noch nichts Sicheres wissen. Vielleicht erhalten wir hierüber Aufklärung, wenn wir anstatt des Anilinchlorhydrats seine mit  $\text{CH}_3$  substituierten Derivate, wie Toluidin- bzw. Mesidinchlorhydrat, verwenden. Diese Versuche sind jetzt im Gang.

Der Nippon Gakujutsu-Shinkohkai (der Gesellschaft zur Förderung der japanischen Wissenschaft) sowie der Hattori-Hohkoku (der Hattori-Stiftung) sind wir für ihre finanzielle Unterstützung zu herzlichstem Dank verpflichtet.

*Schiomi Institut für physikalische und chemische Forschung  
und  
Physikalisch-chemisches Laboratorium  
der Kaiserlichen Universität zu Osaka.*

(4) Der Mittelwert aus vier Versuchen, die parallel mit den Versuchen mit Vorwärmung durchgeführt wurden.