

Austauschreaktion der H-Atome zwischen Nitrophenole und Wasser. I. Austauschreaktion und Wasserstoffbindung.

Von Masao KOIZUMI und Toshizo TITANI.

(Eingegangen am 23. Februar 1938.)

Inhaltsübersicht. Die Austauschreaktion der H-Atome zwischen drei Arten der isomerischen Nitrophenole (*o*-, *m*- und *p*-Nitrophenole) und Wasser wurde in alkalischer Lösung bei 100°C. untersucht. Die dadurch gefundenen Tatsachen kann man kurz wie folgt zusammenfassen:

(1) Bei allen Arten der Nitrophenole wird das H-Atom der OH-Gruppe sehr schnell, fast momentan, gegen die des Wassers ausgetauscht.

(2) Daranschliessend tritt eine zweite Stufe der Reaktion auf, wo einige Zahlen der Kernwasserstoffatome langsam aber mit wohl messbarer Geschwindigkeit gegen die des Wassers ausgetauscht werden. Die Zahl der dieser Stufe der Reaktion beteiligten Kernwasserstoffatome ist vermutlich zwei bei *o*-, drei bei *m*- und zwei bei *p*-Verbindung.

(3) Die Austauschreaktion der Kernwasserstoffatome hört mit dieser zweiten Stufe der Reaktion nicht ganz auf sondern dauert immer weiter, bis schliesslich alle Kernwasserstoffatome gegen die des Wassers ausgetauscht zu werden scheinen. Aber

diese letzte Stufe der Reaktion verläuft sehr langsam und sogar noch nach tausend Stunden wird kein Austauschgleichgewicht erreicht.

(4) Die Geschwindigkeit der zweiten Austauschreaktion ist bei der *m*- und *p*-Verbindung gegenseitig fast gleich gross, dagegen die der *o*-Verbindung erheblich klein im Vergleich mit der der anderen zwei Isomeren.

(5) Aus diesen Versuchsergebnissen kann man schliessen, dass die fördernde Wirkung der OH-Gruppe auf die Reaktionsfähigkeit der gegen diese Atomgruppe in *o*- und *p*-Stellung befindlichen Kernwasserstoffatome im Vergleich mit der störenden Wirkung der NO₂-Gruppe auf die gegen diese Atomgruppe in *o*- und *p*-Stellung befindlichen Kernwasserstoffatome unvergleichlich stark sein muss.

(6) Der grosse Unterschied der Reaktionsfähigkeit der Kernwasserstoffatome des *o*-Nitrophenols gegen die der anderen zwei Isomeren können wir mit der Annahme der intramolekularen Wasserstoffbindung zwischen den benachbarten OH- und NO₂-Gruppen der Verbindung erklären.

Einleitung. Die Austauschreaktion der H-Atome der verschiedenen Arten der aromatischen Verbindungen gegen die des Wassers ist der Gegenstand der Versuche vieler Autoren gewesen. Allen diesen bisherigen Versuchen nach erscheint die Austauschreaktion der Kernwasserstoffatome der allgemeinen Regel der Substitutionsreaktion zu folgen, die die gewöhnliche elektrophilische Substitutionsreaktion beherrscht.⁽¹⁾ Es wird z.B. gefunden,⁽²⁾ dass die OH-Gruppe, die nach dieser Regel auf die eine Reihe der Substitutionsreaktion der gegen diese Atomgruppe in *o*- und *p*-Stellung befindlichen Kernwasserstoffatome fördernde Wirkung ausübt, auf die Austauschreaktion dieser derselben Kernwasserstoffatome ebenfalls günstig wirkt. Aber aus den organisch-chemischen Erfahrungen kennen wir ausser der OH-Gruppe noch viele andere Atomgruppen, die ebenso gut wie diese eine fördernde Wirkung besitzt, wie z.B. die NH₂-Gruppe. Dagegen gibt es auch andere Klassen der Atomgruppen, die gerade die entgegengesetzte Wirkung zeigen, wie z.B. die NO₂-Gruppe. Diese Atomgruppe übt auf die elektrophilische Substitutionsreaktion der gegen sie in *o*- und *p*-Stellung befindlichen Kernwasserstoffatome einen gewissen störenden Einfluss aus. Folglich erscheint uns sehr reizvoll eine Austauschreaktion der Kernwasserstoffatome mit solch einer aromatischen Verbindung auszuführen, die zwei Arten der Atomgruppen, von denen die eine fördernde die andere hingegen störende Wirkung besitzt, gleichzeitig in einem Molekül enthält. Aus diesem Grunde haben wir die Austauschreaktion der D-Atome der drei Arten der isomerischen Nitrophenole gegen verdünntes schweres Wasser ausgeführt. Solch eine Prüfung der Substitutionsregel an Hand der isotopischen Austauschreak-

(1) Vgl. z.B. C.K. Ingold, C.G. Raisin und C.L. Wilson, *J. Chem. Soc.*, **1936**, 1637.

(2) F.K. Münzberg, *Z. physik. Chem.*, B, **33** (1936), 23; K. H. Geib, *ibid.*, A, **180** (1937), 211.

tion hat aber einen anderen Vorteil gegenüber der üblichen Methode, die man bisher benutzte. Man untersucht nämlich bei den gewöhnlichen organisch-chemischen Arbeiten den Einfluss einer gegebenen Atomgruppe auf die Reaktionsfähigkeit der Kernwasserstoffatome dadurch, dass man die mit dieser angegebenen Atomgruppe substituierten Verbindung eine gewisse Substitutionsreaktion, wie z.B. Halogenierung bzw. Nitrierung, ausführen lässt und daraus über Ort und Lage der reaktionsfähigen Kernwasserstoffatome in diesem substituierten Molekül Schlüsse zieht. Aber diese Untersuchungsmethode kann nicht als ganz einwandfrei angesehen werden, weil, wie man aus der oben geschilderten Arbeitsweise ohne weiteres ersieht, die bei der tastenden Reaktion in den Benzolkern eingeführten Atome bzw. Atomgruppe ebenso gut wie die von vornherein darin befindliche Atomgruppe auf die frei bleibenden Kernwasserstoffatome irgendeine Wirkung ausüben kann. Infolgedessen kann man nach dieser Methode kaum zu einem ungestörten Bild der sukzessiven Substitutionsreaktion kommen. Gerade in diesem Punkt besitzt der Austauschversuch mit dem Wasserstoffisotop einen Vorteil, weil das schwere Isotop des Wasserstoffs mindestens in den „statischen“ chemischen Eigenschaften praktisch identisch mit dem gewöhnlichen leichten Wasserstoffatom betrachtet werden kann.

Versuchsmethode. Eine genau abgewogene Menge von Nitrophenol wurde zusammen mit fast gleicher Menge des neutralen, sauren bzw. alkalischen verdünnten schweren (durchschnittlich 4-prozentigen) Wassers in einem Glasrohr in Vakuum eingeschmolzen und bei einer bestimmten Temperatur (100°C.) aber verschiedener Zeitlänge stehen gelassen. Dabei lösten sich *m*- und *p*-Nitrophenol restlos im Wasser auf. Hingegen wurde die *o*-Verbindung dadurch nicht ganz aufgelöst, und immer blieb eine kleine Menge derselben ungelöst auf dem Boden zurück. Aber dieser Unterschied konnte kaum einen Einfluss auf das Endresultat ausüben, weil, wie weiter unten gezeigt wird, die Austauschreaktion aller Arten der Verbindungen sehr langsam verlief. Nach einer bestimmten Zeit wurde das schwere Wasser durch die Destillation im Vakuum vom darin gelösten Nitrophenol abgetrennt und gereinigt. Die Reinigung des so abgeschiedenen schweren Wassers geschah je nach den Versuchsbedingungen der Hauptversuche auf verschiedene Weise. Als wir *m*- bzw. *p*-Nitrophenol mit neutraler bzw. alkalischer Lösung erwärmten und die Versuchsdauer nicht sehr lang währte, erwies sich das abgetrennte Wasser nach paarimaligen Destillationen im Vakuum genügend rein. Dagegen als wir *m*- bzw. *p*-Nitrophenol zusammen mit saurer Lösung erwärmten, neutralisierten wir die Lösung unter Zusatz von entwässertem K_2CO_3

und destillierten sie erst dann im Vakuum ab. Und beim Fall, wo die Erwärmung sehr lang dauerte, wurde das abgetrennte Wasser immer zuerst unter Zusatz von Na_2O_2 und KMnO_4 lange Zeit erwärmt und dann durch paarmalige Destillationen im Vakuum gereinigt. Beim Versuch mit *o*-Nitrophenol erwies es sich immer nötig, das abgetrennte Wasser zunächst in Dampfform über erhitztem CuO zu leiten und dann mit alkalischem KMnO_4 zu behandeln, um dies richtig zu reinigen. Dies rührte offenbar von der verhältnismässig leichten Zersetzbarkeit der *o*-Verbindung her. Die Dichte des so gereinigten Wassers wurde immer nach Schwebemethode mittels eines Quarzschwimmers genau bestimmt, um damit den Gehalt des Wassers an D zu erkennen.

Die Austauschbarkeit jeder Art von Nitrophenol drückten wir, wie bei dem anderen Versuche,⁽³⁾ mit dem „Austauschäquivalent“ des betreffenden Moleküls bei einem gegebenen Zeitpunkt aus. Das Austauschäquivalent nk eines gegebenen Moleküls wird im allgemeinen durch die folgende Gl.(1) definiert:

$$nk = \sum n_j k_j \quad (1),$$

wo n_j und k_j die Zahl und den Verteilungsquotient einer bestimmten Art der austauschbaren H-Atome in einem Molekül ausdrückt, und die Summation für alle Arten der austauschbaren H-Atome in diesem Molekül ausgeführt werden muss. Das Austauschäquivalent nk des Nitrophenols kann man aus den oben erhaltenen Experimentalresultaten gemäss Gl.(2) leicht errechnen:

$$nk = \frac{2M_w}{M_o} \frac{C_a - C_e}{C_e} \quad (2),$$

wo M_w die Molzahl des schweren Wassers, M_o die des Nitrophenols und C_a und C_e den D-Gehalt des schweren Wassers vor und nach dem Experiment ausdrückt.

Vorversuche. Um über die Austauschbarkeit der Kernwasserstoffatome der drei Arten der Nitrophenole die Vorkenntnis zu gewinnen, haben wir zunächst einige Versuche unter Benutzung der neutralen, sauren und alkalischen Lösung ausgeführt. Die dadurch erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt, wo C_a und C_e den Dichteüberschuss des verwendeten schweren Wassers vor und nach dem Experiment in γ -Einheiten ausdrücken (vgl. oben).

Durch diese Vorversuche fanden wir nämlich, dass nicht nur das Hydroxylwasserstoffatom sondern auch die Kernwasserstoffatome der

(3) Vgl. z.B. M. Koizumi und T. Titani, dies Bulletin, **13** (1938), 88.

Tabelle 1. Ergebnisse der Vorversuche.

a. Versuche mit neutraler Lösung (100°C.)

	Versuchs- dauer in Stdn.	M_w	M_o	$C_a - C_e$ in γ	C_e in γ	nk
<i>o</i>	2	0.0550	0.0215	660	2790	1.2
	50	0.0553	0.0217 ₅	667	2783	1.2
<i>m</i>	2	0.0551	0.0219	605	2845	1.07
	50	0.0550	0.0218	652	2798	1.17
<i>p</i>	2	0.110	0.0390	578	3039	1.07
	50	0.0562	0.0215	612	3005	1.07

b. Versuche mit 1 N HCl-Lösung (100°C.)

	Versuchs- dauer in Stdn.	M_w	M_o	$C_a - C_e$ in γ	C_e in γ	nk
<i>o</i>	—	—	—	—	—	—
<i>m</i>	50	0.0556	0.0216	611	2655	1.19
	260	0.0556	0.0216	673	2593	1.34
<i>p</i>	2	0.0568	0.0221	554	2712	1.05
	50	0.0592	0.0223	596	2670	1.18
	260	0.0563	0.0217	643	2623	1.27

c. Versuche mit 1 N KOH-Lösung (100°C.)

	Versuchs- dauer in Stdn.	M_w	M_o	$C_a - C_e$ in γ	C_e in γ	nk
<i>o</i>	50	0.0584	0.0212	636	2640	1.3
	150	0.0590	0.0217	654	3058	1.2
	260	0.0578	0.0216	674	2602	1.4
<i>m</i>	50	0.0647	0.0219	670	2606	1.52
	150	0.0576	0.0217	1172	2540	2.45
	260	0.0575	0.0208	1096	2180	2.78
<i>p</i>	2	0.119	0.0411	566	2710	1.21
	50	0.0581	0.0216	759	2983	1.37
	260	0.0890	0.0188	671	2605	2.64

Nitrophenole langsam aber deutlich gegen die des Wassers ausgetauscht werden, und zwar verläuft dieser Austausch der Kernwasserstoffatome in der alkalischen Lösung am schnellsten. Es wurde weiter gefunden, dass die Kernwasserstoffatome der *o*-Verbindung im Vergleich mit den anderen zwei Isomeren erheblich schwerer austauschbar sind, obgleich zwischen den letzteren zwei Isomeren keine deutlichen Unterschiede zu bemerken waren. Dieser Unterschied in der Reaktionsfähigkeit der *o*-Verbindung gegen die anderen zwei isomerischen Verbindungen tritt im weiter unten zu erwähnenden Hauptversuche noch deutlicher auf.

Hauptversuche mit alkalischer Lösung. Da aus dem vorhergehenden Vorversuche gefunden wurde, dass die Austauschreaktion der Kernwasserstoffatome der Nitrophenole am leichtesten in alkalischer Lösung verläuft, führten wir die Hauptversuche alle unter Benutzung der 3 N KOH-Lösung aus. Sonstige Arbeitsweise war genau dieselbe wie oben angegeben. Die Ergebnisse der Hauptversuche geben wir in den folgenden Tabelle 2 wieder.

Die Bedeutung der einzelnen Buchstaben in der ersten Horizontalreihe ist ohne weiteres klar (vgl. die Bemerkung bei der Gl. (2)), ausgenommen $(nk)_r$ in der letzten Vertikalreihe. Von dieser Quantität wollen wir weiter unten sprechen (vgl. S. 326). Die oben angegebenen Versuchsergebnisse stellen wir auch in der nebenstehenden Abb. 1 graphisch dar, wo das gefundene Austauschäquivalent nk der drei Arten der Nitrophenole gegen die Versuchsdauer aufgezeichnet ist. Wie man aus dieser graphischen Darstellung ersieht, kann man den ganzen Reaktionsverlauf jeder Verbindung etwa in drei Stufen einteilen, obwohl jede dieser Stufen nicht so scharf, besonders zwischen der zweiten und dritten Stufe der Reaktion, untereinander begrenzt ist, wie Münzberg⁽²⁾ bei der Austauschreaktion der Polyphenole hinwies. Bei der ersten Stufe der Reaktion,

Tabelle 2. Ergebnisse der Hauptversuche.

a. Versuche mit *o*-Nitrophenol (100°C.)

Versuchsdauer in Stdn.	M_w	M_o	$C_a - C_e$ in γ	C_e in γ	nk	$(nk)_r$
2	0.0623	0.0216	821	3518	1.35	0.14
100	0.0636	0.0216	994	3345	1.75	0.34
260	0.0624	0.0216	1209	3130	2.23	0.58
812	0.0625	0.0218	1563	2776	3.23	1.08
1000	0.0630	0.0216	1609	2730	3.44	1.19

b. Versuche mit *m*-Nitrophenol (100°C.)

Versuchs- dauer in Stdn.	M_w	M_o	$C_a - C_e$ in γ	C_e in γ	nk	$(nk)_r$
2	0.0619	0.0216	857	3482	1.41	0.11
29	0.0628	0.0218	1278	3061	2.40	0.44
50	0.0638	0.0216	1361	2978	2.70	0.54
62	0.0633	0.0219	1453	2886	2.90	0.61
100	0.0629 ₅	0.0216	1579	2760	3.34	0.76
260	0.0629	0.0216	1645	2694	3.84	0.92
600	0.0626	0.0216	1834	2505	4.24	1.06
1000	0.0638	0.0216	1855	2484	4.41	1.11

c. Versuche mit *p*-Nitrophenol (100°C.)

Versuchs- dauer in Stdn.	M_w	M_o	$C_a - C_e$ in γ	C_e in γ	nk	$(nk)_r$
2	0.0612	0.0209	834	3505	1.38	0.16
50	0.0628	0.0216	1145	3194	2.09	0.51
100	0.0633	0.0216	1367	2972	2.70	0.82
260	0.0630	0.0216	1495	2844	3.11	1.02
600	0.0626	0.0216	1597	2742	3.38	1.16
1000	0.0635	0.0216	1667	2772	3.57	1.25

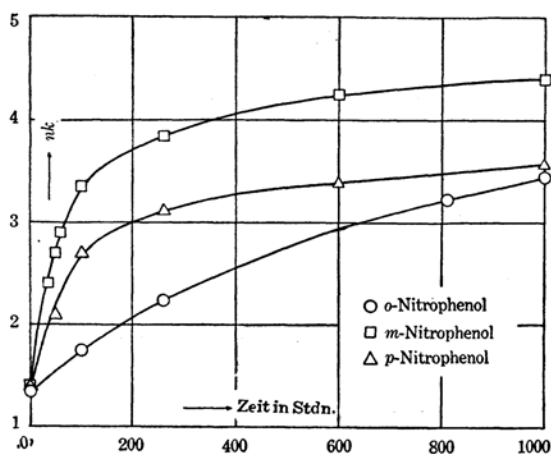
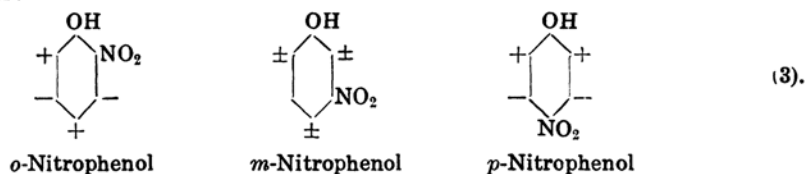


Abb. 1. Die Abhängigkeit des Totalaustauschäquivalents nk auf die Versuchsdauer.

die fast beim ersten Augenblick beendet wird, wird das Hydroxylwasserstoffatom sehr schnell durch das des Wassers ersetzt. Diese von vornherein schon zu erwartende Reaktion wird weiter dadurch bestätigt, dass der kleinste Wert des Austauschäquivalents ($nk = 1.05$ bis 1.07), der bei der neutralen Lösung gefunden wurde, sehr gut mit dem früher vom unsubstituierten Phenol gefundenen Verteilungsquotient der Phenolhydroxylgruppe ($k = 1.07$)⁽⁴⁾ übereinstimmte. Dieser Wert wird aber beim vorliegenden Fall bald überschritten und das gefundene Austauschäquivalent nimmt mit der zunehmenden Versuchsdauer ziemlich schnell zu, und dadurch tritt die zweite Stufe der Reaktion auf, wo selbstverständlich einige Kernwasserstoffatome gegen die des Wassers ausgetauscht werden. Diese zweite Stufe der Reaktion beläuft sich aber nur bis auf etwa 100 bis 200 Stdn. und von da ab wird die Austauschgeschwindigkeit erheblich vermindert, obwohl diese sogar noch nach 1000 Stdn. nicht ganz bis auf Null herabgesetzt wird. Diese letzte nicht so scharf von der zweiten abgegrenzte Stufe der Reaktion wollen wir vorläufig die dritte Stufe nennen. Bei dieser dritten Stufe der Reaktion scheinen alle Kernwasserstoffatome der Nitrophenole schliesslich restlos gegen die des Wassers ausgetauscht zu werden.

Diskussion der Ergebnisse. Die organisch-chemische Erfahrung lehrt, dass die OH-Gruppe auf die elektrophilische Substitutionsreaktion der dieser gegenüber in der *o*- und *p*-Stellung befindlichen Kernwasserstoffatome fördernden Einfluss ausübt. Dagegen wirkt die NO₂-Gruppe auf dieselbe Reaktion vielmehr störend und zwar wird diese störende Wirkung am kleinsten auf das dieser Atomgruppe gegenüber in *m*-Stellung befindliche Kernwasserstoffatom angenommen. Nach dieser teils auch theoretisch aufgeklärten Substitutionsregel⁽⁵⁾ können wir deshalb das folgende Schema für die Ersetzbar- bzw. Austauschbarkeit der Kernwasserstoffatome der drei isomeren Arten der Nitrophenole aufstellen:



In diesem Substitutionsschema werden die Stellungen der Kernwasserstoffatome, deren Substitutionsreaktion durch die OH-Gruppe erleichtert

(4) M. Harada und T. Titani, dies Bulletin, **11** (1936), 465.

(5) Vgl. z.B. C.K. Ingold, *Chem. Rev.*, **15** (1934), 225; G.W. Wheland und L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, **57** (1935), 2086; E. Hückel, *Z. physik. Chem.*, B, **35** (1937), 163.

wird, mit (+) Zeichen, dagegen die der Wasserstoffatome, deren Reaktion unter dem Einfluss der NO_2 -Gruppe erschwert wird, mit (-) Zeichen gekennzeichnet. Infolgedessen ist aus diesem Schema bloss zu erwarten, dass zwei Kernwasserstoffatome der *o*-Verbindung ebenso leicht wie die der *p*-Verbindung austauschbar sind, dagegen die *m*-Verbindung keine leicht austauschbaren Kernwasserstoffatome in ihrem Molekül enthält, falls der störende Einfluss der NO_2 -Gruppe ebenso stark wie die fördernde Wirkung der OH-Gruppe wäre. Diese rein theoretische Erwartung stimmt aber nicht immer mit den Versuchsergebnissen der vorliegenden Arbeit überein.

Erstens zeigte sich, dass die *o*-Verbindung, wie schon oben erwähnt, die Austauschreaktion der Kernwasserstoffatome viel schwerer als die

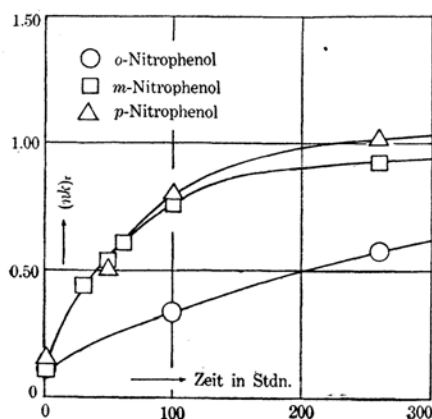


Abb. 2. Die Abhängigkeit des reduzierten Austauschäquivalents $(nk)_r$ auf die Versuchsdauer.

Gruppe $(nk)_{\text{OH}}$ abzieht und dann diese Differenz mit der Anzahl n der Kernwasserstoffatome, die bei der zweiten Stufe der Reaktion austauschbar angenommen werden (vgl. das Schema (3)), dividiert:

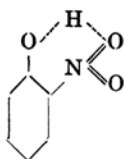
$$(nk)_r = \frac{nk - (nk)_{\text{OH}}}{n} \quad (4).$$

Bei der praktischen Durchführung der Rechnung setzten wir $(nk)_{\text{OH}} = 1.07$ (Verteilungsquotient der OH-Gruppe) und für die *o*- und *p*-Verbindungen $n = 2$ dagegen für die *m*-Verbindung $n = 3$. Der so berechnete Wert von $(nk)_r$ kann deshalb als das mittlere Austauschäquivalent (bzw. Verteilungsquotient) eines der austauschbaren Kernwasserstoffatome in

anderen zwei isomeren Verbindungen ausführt, und zweitens wurde gefunden, dass die drei Kernwasserstoffatome der *m*-Verbindung ebenso leicht wie zwei Wasserstoffatome der *p*-Verbindung gegen die des Wassers ausgetauscht werden. Diese beiden Tatsachen kann man deutlich aus der Abb. 2 ersehen. In dieser Abb. 2 wird statt des Totalaustauschäquivalents nk in Abb. 1 dessen „reduzierte“ Wert $(nk)_r$ gegen die Versuchsdauer eingezeichnet. Diese Quantität $(nk)_r$, die schon in den letzten Vertikalreihen der Tabelle 2 angegeben werden, wurde dadurch berechnet, dass man vom Totalaustauschäquivalent nk das der OH-

einem Nitrophenolmolekül angesehen werden.⁽⁶⁾ In Abb. 2 trugen wir das so berechnete $(nk)_r$ der drei Arten der Nitrophenole gegen die Versuchsdauer bis auf 300 Stdn.

Aus dieser Abb. 2 ersieht man sofort, dass die beiden Kurven der *m*- und *p*-Nitrophenole mindestens bis auf 100 Stdn. fast ganz übereinander liegen. Dies weist darauf hin, dass die drei Kernwasserstoffatome des *m*-Nitrophenols ebenso leicht wie die zwei H-Atome der *p*-Verbindung austauschbar sind, so dass die fördernde Wirkung der OH-Gruppe auf die Ersetzbarkeit der ihr gegenüber in *o*- und *p*-Stellung befindlichen Kernwasserstoffatome ungleich stärker als die störende Wirkung der NO₂-Gruppe auf die Reaktion der ihr gegenüber ebenfalls in *o*- und *p*-Stellung befindlichen Kernwasserstoffatome sein muss (vgl. Schema (3)). Die kleine Abweichung der beiden Kurven der *m*- und *p*-Verbindungen bei der längeren Versuchsdauer kann man auf das allmähliche Auftreten der dritten Stufe der Reaktion zurückführen, woran alle übrigen Kernwasserstoffatome der Austauschreaktion teilnehmen. Diese Schlüsse kann man weiteres dadurch bestätigen, dass der $(nk)_r$ -Wert des *p*-Nitrophenols, das nur noch zwei Kernwasserstoffatome zur dritten Austauschreaktion übrig hat, bald deutlich grösser als der des *m*-Nitrophenols wird, das dazu nur ein H-Atom besitzt (vgl. Tabelle 2 und Schema (3)). Aus Abb. 2 ersieht man weiter, dass die Kurve des *o*-Nitrophenols immer erheblich tiefer als die anderen zwei Kurven liegt, d.h. die zwei austauschbar angenommenen Kernwasserstoffatome des *o*-Nitrophenols erheblich schwerer austauschbar im Vergleich mit den anderen zwei isomeren Verbindungen sind (vgl. Schema (3)). Diese Eigentümlichkeit der *o*-Verbindung können wir aber mit der Annahme der intramolekularen Wasserstoffbindung zwischen den benachbarten OH- und NO₂-Gruppen dieser Verbindung wohl erklären. Es wird nämlich aus vielseitigen Versuchen heute im allgemeinen angenommen,⁽⁷⁾ dass eine Art der Bindung mittels des Wasserstoffatoms zwischen den Sauerstoffatomen der OH- und NO₂-Gruppen gebildet ist, die sich gegenseitig in *o*-Stellung befinden, wie das folgende Schema zeigt:



(5).

(6) Es wird z.B. $(nk)_r = 0.93$, falls es sich um ein Kernwasserstoffatom eines reinen Benzolmoleküls handelt (vgl. K. Koyano, *J. Chem. Soc. Japan*, **57** (1936), 933).

(7) Vgl. z.B. E.N. Lassetre, *Chem. Rev.*, **20** (1937), 259.

Da aber die Ausbildung solch einer intramolekularen Wasserstoffbindung zwischen OH- und NO₂-Gruppe eine gewisse Menge der Valenzelektronen der Sauerstoffatome der beiden Atomgruppen in Anspruch nehmen muss, liegt die Annahme sehr nahe, dass die Wirkung dieser beiden Atomgruppen, besonders die fördernde Wirkung der OH-Gruppe, auf die Reaktionsfähigkeit der Kernwasserstoffatome dadurch stark geschwächt wird. Diese Annahme wird weiter dadurch gestützt, dass bei den *m*- und *p*-Verbindungen, in deren Moleküle wegen der grösseren Entfernung der OH- und NO₂-Gruppen keine Wasserstoffbindungen nachgewiesen werden, nicht nur der Reaktionsverlauf einander ähnlich ist sondern auch die Aktivierungsenergie der Austauschreaktion gegenseitig fast identisch ist, worauf in der nächsten Abhandlung hingewiesen werden soll.

Zum Schluss möchten wir der Nippon-Gakujutsu-Shinkohkai (der Gesellschaft zur Förderung der japanischen Wissenschaft) sowie der Hattori-Hohkohkai (der Hattori-Stiftung) für ihre finanzielle Unterstützung unseren wärmsten Dank aussprechen. Herrn T. Takagi, der bei der Ausführung der vorliegenden Arbeit uns sehr behilflich war, sind wir auch zu bestem Dank verpflichtet.

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