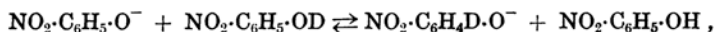


Austauschreaktion der Wasserstoffatome zwischen Nitrophenol und Wasser. II. Chemismus der Reaktion.⁽¹⁾

Von Masao KOIZUMI und Toshizo TITANI.

(Eingegangen am 30. August 1938.)

Inhaltsübersicht. Die Austauschreaktion der „zweiten“ austauschbaren (vgl. I. Mitteil.) Kernwasserstoffatome des *m*- und *p*-Nitrophenols in alkalischer Lösung wird untersucht. Dabei wird zuerst eine Gleichung (Gl.(15)) abgeleitet, die uns mit Hilfe des direkt gefundenen Austauschäquivalents $n\alpha$ der Verbindung bei verschiedenen Versuchsdauern die mittlere Geschwindigkeitskonstante \bar{k} der Deuterierungsreaktion der Kernwasserstoffatome des Nitrophenols (graphisch) errechnen lässt. Unter Benutzung dieser Gl. wird die Geschwindigkeit der Austauschreaktion unter verschiedenen Versuchsbedingungen, d.h. mit verschiedener Konzentration des Alkalis, des Nitrophenols und des Wassers, untersucht. Aus allen diesen Versuchsergebnissen kommen wir zu dem Schluss, dass die Austauschreaktion der Kernwasserstoffatome des Nitrophenols in alkalischer Lösung hauptsächlich zwischen Phenolationen und neutralen Phenolmolekülen stattfindet, wie das folgende Schema zeigt:



obwohl auch die Reaktion zwischen Phenolationen und neutralen Wassermolekülen, besonders bei geringerer Konzentration des Alkalis, nicht ganz ausgeschlossen werden kann.

Einleitung. Die im letzten Versuche⁽¹⁾ gefundenen Tatsachen kann man kurz wie folgt zusammenfassen:

(1) Drei isomerische Nitrophenole tauschen ihre Hydroxylwasserstoffatome sehr schnell, fast momentan, gegen die des Wassers aus (die „erste“ Stufe der Reaktion).

(2) Daranschliessend tauschen sie aber einige ihrer Kernwasserstoffatome, besonders leicht in alkalischer Lösung und bei erhöhter Temperatur, gegen die des Wassers aus. Die Anzahl dieser „zweiten“ austauschbaren Kernwasserstoffatome ist zwei bei *o*- und *p*-, dagegen drei bei *m*-Nitrophenol. Diese Anzahl der leicht austauschbaren Kernwasserstoffatome stimmt aber mit der, die nach der elektrophilen Substitutionsregel erwartet wird, gut überein, vorausgesetzt, dass die fördernde Wirkung der OH-Gruppe unvergleichbar stärker als die störende Wirkung der NO₂-Gruppe ist.

(3) Die Austauschreaktion der Kernwasserstoffatome kommt aber mit dieser „zweiten“ Stufe der Reaktion nicht ganz bis zum Schluss,

(1) I. Mitteil.: dies Bulletin, **13** (1938), 318.

sondern verläuft weiter, bis schliesslich alle Kernwasserstoffatome der Nitrophenole durch die des Wasser ersetzt werden. Diese letzte „dritte“ Stufe der Reaktion kann man aber durch ihre äusserst kleine Geschwindigkeit gegen die „zweite“ Stufe ziemlich deutlich unterscheiden.

(4) Die Geschwindigkeit der „zweiten“ Stufe der Reaktion ist beinahe gleich bei *m*- und *p*-Nitrophenol. Aber die Geschwindigkeit der *o*-Verbindung erheblich kleiner als die anderen zwei Isomeren. Dieser Unterschied der Reaktionsgeschwindigkeit des *o*-Nitrophenols gegen die anderen zwei Isomeren können wir vielleicht mit der Annahme erklären, dass beim *o*-Nitrophenol eine Wasserstoffbindung zwischen den benachbarten OH- und NO₂-Gruppen gebildet wird.

In der vorliegenden Arbeit behandelten wir dasselbe Problem in noch etwas quantitativer Weise als bei der letzten, indem wir den Einfluss der Konzentrationsveränderung jedes Reaktionsteilnehmers auf die Geschwindigkeit der „zweiten“ Stufe der Reaktion untersuchten, und zwar mit dem Zweck, um über den Chemismus der Reaktion einige Aufschlüsse zu gewinnen. Die Austauschreaktion des unsubstituierten Phenols in stark konzentrierter alkalischer Lösung wurde schon von Ingold und seinen Mitarbeitern⁽²⁾ untersucht. Dabei kamen sie zu dem Schluss, dass die Reaktion hauptsächlich zwischen Phenolationen und neutralen Phenolmolekülen verläuft, indem die Hydroxylwasserstoffatome der letzteren gegen die Kernwasserstoffatome der ersteren ausgetauscht werden. Der von uns in der vorliegenden Arbeit mit Nitrophenol in verdünnter alkalischer Lösung gewonnene Schluss stimmt aber mit diesem gut überein.

Ausrechnung der Austauschgeschwindigkeitskonstante \bar{k} . Da die Austauschreaktion der D- bzw. H-Atome zwischen Nitrophenol und Wasser, wie bei den anderen ähnlichen Fällen, als eine reversible Reaktion verläuft, müssen wir die Geschwindigkeitskonstante \bar{k} der Deuterierungsreaktion mit Hilfe der direkt gewonnenen Experimentaldaten mittelbar rechnerisch ermitteln. Dies führten wir in der Praxis folgendermassen aus.

Einfachheitshalber wollen wir zunächst die Abkürzungen, die weiter unten verwendet werden sollen, kurz zusammenstellen:

- M_w : Gesamtmolzahl des zur Reaktion beteiligten verdünnten schweren Wassers,
 M_{ph} : Gesamtmolzahl des zum Versuch benutzten Nitrophenols,
 V : Volumen der Lösung, die M_w Mol schweren Wassers und M_{ph} Mol Nitrophenols enthält,

(2) C. K. Ingold, C. G. Raisin und C. L. Wilson, *J. Chem. Soc.*, **1936**, 1637.

- D_{w0} : D-Gehalt des schweren Wassers vor dem Versuch, d.h. am Anfang der „ersten“ Stufe der Reaktion,
- D_w : D-Gehalt des schweren Wassers nach dem Versuch, d.h. am bestimmten Zeitpunkt t während des Verlaufes der Reaktion,
- D_{ph} : D-Gehalt des Kernwasserstoffs des Nitrophenols an demselben Zeitpunkt t wie oben bei D_w ,
- t : Versuchsdauer, d.h. die Zeitlänge t nach dem Anfang der Reaktion,
- \bar{k} : mittlere Geschwindigkeitskonstante, mit der D-Atome bei der „zweiten“ Stufe der Reaktion aus Wasser in eines der Kernwasserstoffatome des Nitrophenols eingeführt werden,
- n_1 : Anzahl der bei der „ersten“ Stufe der Reaktion austauschbaren H-Atome. Da aber dies nichts anderes als das Hydroxylwasserstoffatom ist, so ist $n_1 = 1$,
- n_2 : Anzahl der bei der „zweiten“ Stufe der Reaktion austauschbaren H-Atome, so dass $n_2 = 2$ für *o*- und *p*-Nitrophenol, aber $n_2 = 3$ für *m*-Nitrophenol ist (vgl. oben).
- α_1 : Verteilungsquotient der D-Atome zwischen OH-Gruppe des Nitrophenols und Wasser, so dass $\alpha_1 = 1.07$ bei 100°C. ist (vgl. I. Mitteil. S. 325),
- α_2 : Verteilungsquotient der D-Atome zwischen Kernwasserstoff des Nitrophenols und Wasser, so dass $\alpha_2 = 0.93$ bei 100°C. ist (vgl. I. Mitteil. S. 327).

Bei der praktischen Durchführung der Versuch bestimmten wir den D-Gehalt des Wassers D_w bei verschieden langer Versuchsdauer t . Oder mit anderen Worten ausgedrückt, massen wir die Abnahmegeschwindigkeit des D-Gehaltes des Wassers während des Verlaufes der Reaktion. Aber weil die „erste“ Stufe der Reaktion sehr schnell verläuft und folglich sich immer im Austauschgleichgewicht befindet, dagegen die „dritte“ Stufe der Reaktion im Vergleich mit der „zweiten“ Stufe viel langsamer verläuft, darf man bei der Berechnung der Abnahmegeschwindigkeit des D-Gehaltes des Wassers nur die „zweite“ Stufe der Reaktion in Rechnung ziehen. Wenn man deshalb annimmt, dass die Austauschreaktion als die Reaktion zweiter Ordnung zwischen Nitrophenol und Wasser verläuft, und die Reaktionsgeschwindigkeit jedes „zweiten“ austauschbaren Kernwasserstoffatoms untereinander beinahe gleich ist,⁽³⁾ so dass für jedes dieselbe mittlere Geschwindigkeitskonstante \bar{k} angewendet werden kann,

(3) Diese Annahme darf wohl berechtigt sein, weil die „zweite“ Stufe der Reaktion, wie in der letzten Mitteilung gezeigt wurde, ziemlich deutlich von der „dritten“ begrenzt ist (vgl. Abb. 1 in I. Mitteil.).

dann können wir die Abnahmegeschwindigkeit der Konzentration des schweren Wassers $[[\text{HDO}]]$ in der Lösung wie folgt setzen:

$$-\frac{d[[\text{HDO}]]}{dt} = \bar{k} n_2 [[\text{PhHOO}]] [[\text{HDO}]] - \frac{\bar{k}}{\alpha_2} 2n_2 [[\text{PhDOH}]] [[\text{H}_2\text{O}]] \quad (1),$$

wo $[[\text{H}_2\text{O}]]$, $[[\text{HDO}]]$, $[[\text{PhHOH}]]$ und $[[\text{PhDOH}]]$ je die Gesamtkonzentration des leichten und schweren Wassers sowie die des leichten und schweren (kerndeutierten) Nitrophenols in der Lösung ausdrückt. Bei dieser Gl.(1) nehmen wir weiter an, im Einklang mit dem wirklichen Fall, dass der D-Gehalt der Lösung genügend klein ist, so dass wir nur eine Art schweren Wassers sowie schweren Nitrophenols in Rechnung ziehen dürfen. Das erste Glied in der rechten Seite der Gl.(1) drückt die Geschwindigkeit der Deuterierungsreaktion der Kernwasserstoffatome des Nitrophenols und das zweite die der Gegenreaktion aus. Weil wir aber wegen der Kleinheit des D-Gehaltes der Lösung:

$$[[\text{H}_2\text{O}]] = \frac{M_w}{V}, \quad [[\text{HDO}]] = \frac{2M_w D_w}{V}, \quad [[\text{PhHOH}]] = \frac{M_{ph}}{V} \quad \text{und} \\ [[\text{PhDOH}]] = \frac{M_{ph} D_{ph}}{V}$$

setzen können, wird die obige Gl.(1) ohne weiteres wie folgt:

$$-\frac{dD_w}{dt} = \frac{\bar{k} n_2 M_{ph} D_w}{V} - \frac{\bar{k} n_2 M_{ph} D_{ph}}{V \alpha_2} \quad (2).$$

Andererseits können wir:

$$2M_w D_{w0} = 2M_w D_w + \alpha_1 n_1 M_{ph} D_w + n_2 M_{ph} D_{ph} \quad (3)$$

setzen, weil die Gesamtmenge der D-Atome in der Lösung während des Verlaufes der Reaktion konstant bleiben muss. Aus dieser Gl.(3) folgt ohne weiteres, dass:

$$D_{ph} = \frac{1}{n_2 M_{ph}} \{ 2M_w (D_{w0} - D_w) - \alpha_1 n_1 M_{ph} D_w \} \quad (4).$$

Setzt man deshalb diesen Wert von D_{ph} in Gl.(2) ein, so erhält man die Gl.:

$$-\frac{dD_w}{dt} = \frac{\bar{k}}{V} \left\{ D_w \left(n_2 M_{ph} + \frac{\alpha_1}{\alpha_2} n_1 M_{ph} + \frac{2}{\alpha_2} M_w \right) - \frac{2}{\alpha_2} M_w D_{w0} \right\} \quad (5).$$

Die Lösung dieser Gl. lautet aber:

$$\ln \frac{AD_{w1}-B}{AD_w-B} = \frac{\bar{k}At}{V} \quad (6),$$

wo
$$A = n_2 M_{ph} + \frac{\alpha_1}{\alpha_2} n_1 M_{ph} + \frac{2}{\alpha_2} M_w \quad (7a),$$

$$B = \frac{2}{\alpha_2} M_w D_{w0} \quad (7b),$$

und
$$D_{w1} = \frac{2D_{w0}M_w}{2M_w + \alpha_1 n_1 M_{ph}} \quad (8).$$

Dieser letztere Wert D_{w1} drückt offenbar den D-Gehalt des Wassers unmittelbar nach der Beendigung der „ersten“ Stufe der Reaktion aus. Wir können deshalb aus Gl. (6) den D-Gehalt des Wasser D_w am willkürlichen Zeitpunkt t während des Verlaufes der „zweiten“ Stufe der Reaktion errechnen und zwar lautet dieser:

$$D_w = \left\{ (AD_{w1}-B) e^{-\frac{\bar{k}At}{V}} + B \right\} / A \quad (9).$$

Bei der praktischen Ausführung der Versuche bestimmten wir das Austauschäquivalent $n\alpha$ des Nitrophenols bei verschiedenen langer Versuchsdauer t . Diese erstere Quantität wird durch die Gl.:

$$n\alpha = \frac{2M_w}{M_{ph}} \frac{D_{w0}-D_w}{D_w} \quad (10)$$

definiert, ⁽⁴⁾ ganz gleichgültig, ob es sich dabei um die „erste“ bzw. „zweite“ Stufe der Reaktion handelt. Wir können deshalb das Austauschäquivalent $n_1\alpha_1$ des Nitrophenols unmittelbar nach der Beendigung der „ersten“ Stufe der Reaktion:

$$n_1\alpha_1 = \frac{2M_w}{M_{ph}} \frac{D_{w0}-D_{w1}}{D_{w1}} \quad (11)$$

setzen, und aus diesen beiden Gln. (10) und (11) folgt ohne weiteres, dass

$$n\alpha - n_1\alpha_1 = \frac{2M_w D_{w0}}{M_{ph}} \left(\frac{1}{D_w} - \frac{1}{D_{w1}} \right) \quad (12)$$

(4) Vgl. Gl. (2) in I. Mitteil. Dabei ist zu beachten, dass $n\bar{k} = n\alpha$, $M_o = M_{ph}$, $C_a = D_{w0}$ und $C_e = D_w$ ist.

ist. Setzt man nun in diese Gl.(12) den oben gewonnenen Wert von D_w (Gl.(9)) ein, so erhält man nach einer passenden Umformung die Gl.:

$$\ln \frac{n_1 a_1 - (n a - n_1 a_1)}{\left\{ (n a - n_1 a_1) + \frac{2M_w}{M_{ph}} + n_1 a_1 \right\} \left(n_2 a_2 + \frac{2M_w}{M_{ph}} + n_1 a_1 \right)} \\ = \ln \frac{D_{w1} M_{ph}}{2 D_{w0} M_w} + \ln \frac{A D_{w1} - B}{A D_{w1}} - \frac{\bar{k} A t}{V} \quad (13).$$

Diese Gl.(13) können wir aber unter Benutzung der Gln.(7b) und (8) weiter wie folgt vereinfachen:

$$V \ln \frac{\{ n_2 a_2 - (n a - n_1 a_1) \} \left(\frac{2M_w}{M_{ph}} + n_1 a_1 \right)}{\left\{ (n a - n_1 a_1) + \frac{2M_w}{M_{ph}} + n_1 a_1 \right\} n_2 a_2} = -\bar{k} A t \quad (14).$$

Gemäss dieser Gl.(14) können wir nämlich die mittlere Geschwindigkeitskonstante \bar{k} bei der „zweiten“ Stufe der Reaktion aus dem direkt gefundenen Wert des Austauschäquivalentes $n a$ bei einer bestimmten Versuchsdauer t berechnen. Für den praktischen Zweck der Berechnung von \bar{k} wird diese Gl.(14) weiter wie folgt umgeformt (vgl. Gl.(7a)):

$$-X \log Y = \frac{\bar{k}}{2.303} t \quad (15),$$

wo

$$X = \frac{V}{A} = \frac{V}{\left(n_2 M_{ph} + \frac{a_1}{a_2} n_1 M_{ph} + \frac{2}{a_2} M_w \right)}$$

und

$$Y = \frac{1 - \frac{n a - n_1 a_1}{n_2 a_2}}{1 + \frac{n a - n_1 a_1}{\frac{2M_w}{M_{ph}} + n_1 a_1}} \quad (16)$$

ist. Nach dieser Gl.(15) muss die Quantität $(-X \log Y)$ direkt proportional mit der zunehmenden Versuchsdauer t zunehmen und zwar drückt der Proportionalitätsfaktor nichts anderes als die Austauschgeschwindigkeitskonstante $\bar{k}/2.303$ aus. Wir können daher die Geschwindigkeitskonstante \bar{k} graphisch ermitteln, indem wir die experimentell bestimmte Quantität $(-X \log Y)$ gegen die Versuchsdauer t einsetzen.

(Fortsetzung folgt.)