

Austauschreaktion der Wasserstoffatome zwischen Nitrophenol und Wasser. III. Aktivierungsenergie.⁽¹⁾

Von Masao KOIZUMI und Toshizo TITANI.

(Eingegangen am 27. Januar 1939.)

Inhaltsübersicht. Die Austauschreaktion der Kernwasserstoffatome des *m*- und *p*-Nitrophenols in alkalischer Lösung wird bei verschiedenen Temperaturen zwischen 100° und 139°C. untersucht. Die dabei gefundenen Werte der (scheinbaren) mittleren Geschwindigkeitskonstante \bar{k} in 1 N KOH-Lösung kann durch die Ausdrücke wiedergegeben werden:

$$\log \bar{k}(\text{meta}) = (9.3 \pm 0.7) - \frac{29,000 \pm 1,200}{4.574 T} \quad (\text{Mol/Liter})^{-1}(\text{Sek.})^{-1},$$

$$\log \bar{k}(\text{para}) = (9.0 \pm 0.6) - \frac{28,400 \pm 1,000}{4.574 T} \quad (\text{Mol/Liter})^{-1}(\text{Sek.})^{-1}.$$

Für *p*-Nitrophenol gilt fast dieselbe Aktivierungsenergie wie in 1 N KOH-Lösung auch in 3 N KOH-Lösung. Rechnet man die oben angegebene direkt experimentell gefundene (scheinbare) Geschwindigkeitskonstante \bar{k} in die (wahre) Geschwindigkeitskonstante \bar{k}_0 für die grundlegende Reaktion zwischen Phenolationen und neutralen Phenolmolekülen um, dann wird sie durch die Ausdrücke wiedergegeben:

$$\bar{k}_0(\text{meta}) = 10^{11.3} e^{-\frac{29,000}{RT}} \quad (\text{Mol/Liter})^{-1}(\text{Sek.})^{-1},$$

$$\bar{k}_0(\text{para}) = 10^{11.0} e^{-\frac{28,400}{RT}} \quad (\text{Mol/Liter})^{-1}(\text{Sek.})^{-1}.$$

Die so gefundenen Werte der Aktivierungsenergie für die Nitrophenole werden mit dem früher gefundenen Wert (24,800 cal.) für das unsubstituierte Phenol verglichen und der Einfluss der Nitrogruppe auf die Austauschreaktion der Kernwasserstoffatome wird diskutiert.

Einleitung. Wir kamen beim letzten Versuch (vgl. II. Mittl.) zu dem Schluss, dass die Austauschreaktion der Kernwasserstoffatome des Nitrophenols in alkalischer Lösung hauptsächlich zwischen Phenolationen

(1) I. Mittl.: dies Bulletin, **13** (1938), 318; II. Mittl.: *ibid.*, **13** (1938), 595 und 631.

und neutralen Phenolmolekülen stattfindet, wie das folgende Schema zeigt:



Daranschliessend untersuchten wir mit Hilfe derselben Versuchsmethode wie beim Nitrophenol die Austauschreaktion des unsubstituierten Phenols in alkalischer Lösung und kamen zu dem Ergebnis, dass die mittlere Geschwindigkeitskonstante \bar{k}_0 für die der Reaktion (1) entsprechende grundlegende Reaktion zwischen unsubstituierten Phenolationen und neutralen Phenolmolekülen durch den Ausdruck (2) richtig wiedergegeben werden kann:⁽²⁾

$$\bar{k}_0(\text{Phenol}) = 10^{10.8} e^{-\frac{24,900}{RT}} (\text{Mol/Liter})^{-1}(\text{Sek.})^{-1} \quad (2).$$

Es liegt deshalb nahe, die Aktivierungsenergie der Reaktion (1) für die isomerischen Arten der Nitrophenole zu bestimmen und diese mit dem früher bestimmten Wert für das unsubstituierte Phenol zu vergleichen.

Versuch. Aus dem oben erwähnten Grund wird zunächst das Austauschäquivalent na des *m*- und *p*-Nitrophenols⁽³⁾ in der mit KOH versetzten Lösung mit Hilfe genau derselben Versuchsmethode, wie die in II. Mittl. beschrieben wurde, bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Versuchsdauern bestimmt. Die dabei benutzte Versuchstemperatur ist 100°, 110° (bzw. 111°), 131° und 139°C. und die (analytische) Konzentration von KOH beträgt beim *m*-Nitrophenol 1 N. Dagegen werden beim *p*-Nitrophenol zwei verschiedene Stärkegrade der Lösung benutzt, nämlich 1 N und 3 N. Unter Verwendung der auf diese Weise bei verschiedenen Versuchsdauern bestimmten Werte des Austauschäquivalents na wird die Quantität $(-X \log Y)$ mit Hilfe der Gl. (3) berechnet (vgl. Gl. (16) in I. Mittl.):

$$X = \frac{V}{(n_2 M_{\text{ph}} + \frac{\alpha_1}{\alpha_2} M_{\text{ph}} + \frac{2}{\alpha_2} M_{\text{w}})},$$

$$Y = \frac{1 - \frac{na - n_1 \alpha_1}{n_2 \alpha_2}}{1 + \frac{na - n_1 \alpha_1}{\frac{2M_{\text{w}}}{M_{\text{ph}}} + n_1 \alpha_1}} \quad (3).$$

In diesen Gl. bedeutet V das Volumen der Lösung, M_{ph} und M_{w} resp. die Molzahl des zum Versuch benutzten Nitrophenols und des schweren Wassers, α_1 den Verteilungsquotient des Hydroxylwasserstoffs, α_2 den des Kernwasserstoffs, n_1 die Anzahl der Hydroxylwasserstoffatome und n_2 die der (in der „zweiten“ Stufe der Reaktion) austauschbaren Kern-

(2) M. Koizumi und T. Titani, dies Bulletin, 13 (1938), 681.

(3) *o*-Nitrophenol wurde nicht untersucht, weil es bei allen untersuchten Temperaturen im Wasser nicht genügend leicht löslich ist.

wasserstoffatome in einem Nitrophenolmolekül. Deshalb wird bei der praktischen Durchführung der Berechnung $\alpha_1 = 1.08$, $\alpha_2 = 0.90$, $n_1 = 1$, $n_2 = 2$ für *p*- und 3 für *m*-Nitrophenol gesetzt und V mit Hilfe des in Tabelle 1 in II. Mittl. angegebenen spezifischen Volumens der Lösung rechnerisch ermittelt. Die mittlere Geschwindigkeitskonstante \bar{k} der Austauschreaktion der Kernwasserstoffatome bei der betreffenden Temperatur wird dann gemäss der folgenden Beziehung (4) zwischen der Quantität ($-X \log Y$) und der Versuchsdauer t graphisch bestimmt (vgl. Gl. (15) in I. Mittl.):

$$-X \log Y = \frac{\bar{k}}{2.303} t \quad (4).$$

Die so gewonnenen Versuchsergebnisse sind in Tabellen 1 bis 3 zusammengestellt.

Tabelle 1. *m*-Nitrophenol in 1 N KOH-Lösung.

Versuchstemp. °C.	Versuchsdauer in Stdn.	M_{ph}	M_w	$n\alpha$	$-X \log Y$	$\bar{k}/2.303$
100	50	0.0219	0.0617	1.45	0.00139	0.0000323
	150	0.0217	0.0550	2.34	0.00562	
	260	0.0208	0.0549	2.66	0.00748	
110	3	0.0216	0.0556	1.93	0.00035	0.000066 ~0.000080
	80	0.0218	0.0557	2.47	0.00636	
	150	0.0217	0.0556	2.95	0.00982	
131	3	0.0218	0.0552	1.68	0.00242	0.00063 ~0.00068
	5	0.0215	0.0561	1.90	0.00347	
	8	0.0221	0.0554	2.22	0.00511	
139	2	0.0220	0.0540	1.89	0.00352	0.00095 ~0.00105
	5	0.0216	0.0559	2.30	0.00558	
	9	0.0218	0.0548	2.70	0.00820	

Tabelle 2. *p*-Nitrophenol in 1 N KOH-Lösung.

Versuchstemp. °C.	Versuchsdauer in Stdn.	M_{ph}	M_w	$n\alpha$	$-X \log Y$	$\bar{k}/2.303$
100	2	0.0411	0.114	1.16	0.00046	0.000030 ~0.000037
	50	0.0216	0.0555	1.31	0.00138	
	150	0.0222	0.0553	1.96	0.00617	
	260	0.0188	0.0850	2.52	0.00763	
110	30	0.0219	0.0557	1.52	0.00276	0.000087
	80	0.0222	0.0559	2.06	0.00723	
	147	0.0219	0.0540	2.46	0.0127	
131	3	0.0220	0.0551	1.43	0.00213	0.00051 ~0.00055
	5	0.0216	0.0559	1.49	0.00251	
	8	0.0218	0.0551	1.74	0.00440	
	9.5	0.0215	0.0551	1.80	0.00486	
139	2	0.0216	0.0548	1.64	0.00363	0.00117 ~0.00130
	4	0.0216	0.0558	1.78	0.00467	
	7	0.0216	0.0558	2.15	0.00828	

Tabelle 3. *p*-Nitrophenol in 2.93 N KOH-Lösung.

Versuchs- temp. °C.	Versuchs- dauer in Stdn.	M_{ph}	M_w	na	$-X \log Y$	$\bar{k}/2.303$
100	2	0.0216	0.0532	1.28	0.00114	0.000095 ~0.000110
	50	0.0216	0.0549	1.83	0.00497	
	100	0.0216	0.0555	2.36	0.0109	
111	10	0.0216	0.0553	1.41	0.00194	0.00024 ~0.00026
	20	0.0216	0.0553	1.86	0.00524	
	43	0.0216	0.0552	2.32	0.0112	
130	3	0.0216	0.0552	1.77	0.00458	0.00128 ~0.00140
	5	0.0216	0.0553	2.08	0.0746	
	8	0.0216	0.0554	2.27	0.098	
139	1	0.0216	0.0551	1.71	0.0415	0.0030 ~0.0033
	3	0.0216	0.0552	2.18	0.0894	

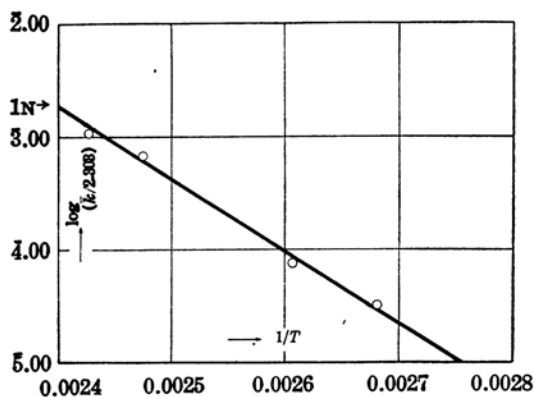
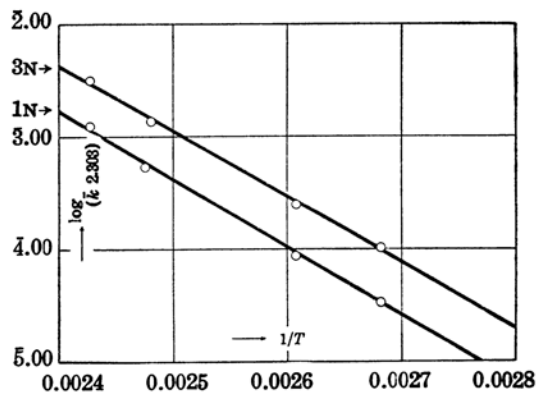
Unter Benutzung der in diesen Tabellen 1 bis 3 angegebenen Daten können wir nun die Aktivierungsenergie der Reaktion auf die übliche Weise ohne weiteres bestimmen, indem wir $\log(\bar{k}/2.303)$ gegen das Reziproke der absoluten Temperatur $1/T$ einzeichnen. Die dadurch gewonnenen geraden Linien in Abb. 1 und 2 können wir aber durch die Ausdrücke gut wiedergeben:

$$\log(\bar{k}/2.303) (\text{meta, 1 N}) = (12.5 \pm 0.7) - \frac{29,000 \pm 1,200}{4.574 T} (\text{Mol/Liter})^{-1} (\text{Stunde})^{-1},$$

$$\log(\bar{k}/2.303) (\text{para, 1 N}) = (12.2 \pm 0.6) - \frac{28,400 \pm 1,000}{4.574 T} \quad \text{,,} \quad \text{,,}$$

$$\log(\bar{k}/2.303) (\text{para, 3 N}) = (12.4 \pm 0.6) - \frac{28,000 \pm 1,000}{4.574 T} \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad (5).$$

Diese Konstante \bar{k} entspricht aber, wie aus der Ableitung der Gl. (3) und (4) ohne weiteres klar ist (vgl. dazu II. Mittl.), der stöchiometrischen Gl. (6):

Abb. 1. *m*-Nitrophenol.Abb. 2. *p*-Nitrophenol.

Dagegen verläuft die wirkliche Reaktion, wie darauf schon in II. Mittl. hingewiesen wurde, hauptsächlich zwischen Phenolationen und neutralen Phenolmolekülen gemäss der schon oben angegebenen Gl.(1). Wenn wir deshalb unter passenden Voraussetzungen die oben angegebene stöchiometrische Geschwindigkeitskonstante \bar{k} (5) für die Reaktion (6) in die wahre Geschwindigkeitskonstante \bar{k}_0 für die Reaktion (1) umrechnen, dann ergeben sich die Gln. ($\bar{k}_0 = k_6$ in Gl. (18), II. Mittl.):

$$\bar{k}_0(\text{meta}, 1 \text{ N}) = 10^{11.3 \pm 0.7} \exp\left(-\frac{29,000 \pm 1,200}{RT}\right) (\text{Mol/Liter})^{-1}(\text{Sekunde})^{-1},$$

$$\bar{k}_0(\text{para}, 1 \text{ N}) = 10^{11.0 \pm 0.6} \exp\left(-\frac{28,400 \pm 1,000}{RT}\right) (\text{Mol/Liter})^{-1}(\text{Sekunde})^{-1},$$

$$\bar{k}_0(\text{para}, 3 \text{ N}) = 10^{10.8 \pm 0.6} \exp\left(-\frac{28,000 \pm 1,000}{RT}\right) (\text{Mol/Liter})^{-1}(\text{Sekunde})^{-1} \quad (7).$$

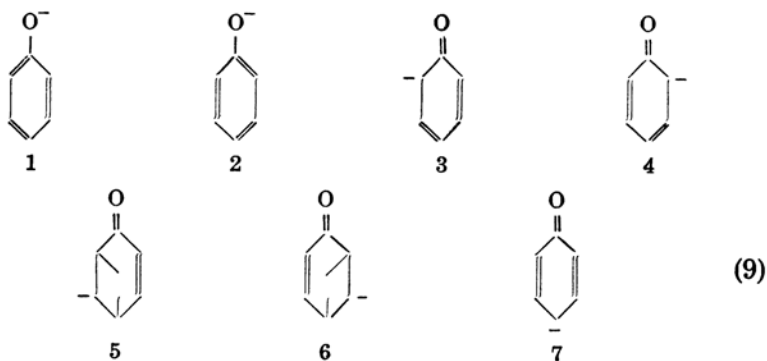
Diskussion. Aus diesen letzten Gl.(7) ersehen wir, dass der Stossfaktor sowie die Aktivierungsenergie der Reaktion für die beiden isomerenischen Arten des Nitrophenols innerhalb des Messfehlerbereichs ganz übereinstimmt und weiter die grundlegende Reaktion (1) ebenso wie beim unsubstituierten Phenol als die normal verlaufende bimolekulare Reaktion aufgefasst werden kann. Für das unsubstituierte Phenol erhielten wir beim letzten Versuch⁽²⁾ den Ausdruck für seine (wahre) Geschwindigkeitskonstante:

$$\bar{k}_0(\text{Phenol}) = 10^{10.8} \exp\left(-\frac{24,800}{RT}\right) \quad (8).$$

Die Aktivierungsenergie für *m*- und *p*-Nitrophenol ist deshalb um etwa 4 Kcal. grösser als die für das unsubstituierte Phenol. Den Grund für diesen ziemlich beträchtlichen Unterschied der Aktivierungsenergie hat man offenbar im Einfluss der im Benzolkern eingeführten Nitrogruppe zu suchen. Nach der gewöhnlichen elektrophilen Substitutionsregel wirkt die Hydroxylgruppe fördernd, dagegen die Nitrogruppe störend auf die Substitutionsreaktion der Kernwasserstoffatome, die sich der Hydroxyl- bzw. Nitrogruppe gegenüber in *o*- und *p*-Stellung befinden. Wenn wir deshalb einfacherweise annehmen, dass diese beiden entgegengesetzten Effekte der Hydroxyl- und Nitrogruppe in einem Nitrophenolmolekül bloss additiv wirken, dann müsste das *m*-Nitrophenol viel schwieriger als das *p*-Nitrophenol reagieren, ohne dass der störende Effekt der Nitrogruppe unvergleichbar geringer als der fördernde Effekt der Hydroxylgruppe sein sollte, wie darauf schon in I. Mittl. hingewiesen wurde (vgl. dazu Formel (3) in I. Mittl.). Aber diese letzte Voraussetzung entspricht der Wirklichkeit nicht, weil die Aktivierungsenergie für Nitrophenole sich in der vorliegenden Arbeit deutlich grösser als die für das unsubstituierte Phenol erwies.

Die Experimentalresultate weisen aber ohne weiteres darauf hin, dass man das Problem am zweckmässigsten auf folgende Weise zu behandeln hat. Wir ziehen nämlich zunächst nur den dirigierenden Effekt der Hydroxylgruppe auf die Kernaustauschreaktion in Betracht und dann

den Effekt der Nitrogruppe als die (kleine) Störung auf diesen massgebenden Effekt der Hydroxylgruppe in Rechnung. Nun wird als die Hauptsache für den dirigierenden Effekt der Hydroxylgruppe im allgemeinen die Mesomerie des Phenolmoleküls bzw. -ions angenommen.⁽⁴⁾ Gemäss dieser Annahme kommen bei der Austauschreaktion der Kernwasserstoffatome des Phenols die folgenden sieben mesomerischen Formen in Betracht:⁽⁵⁾



Unter diesen sieben Formen müssen beim gewöhnlichen unsubstituierten Phenol die *o*- und *p*-Chinoidformen, nämlich die Formen 3, 4 und 7, den *m*-Chinoidformen 5 und 6 gegenüber überwiegend grösseres statistisches Gewicht besitzen,⁽⁶⁾ weil der wirkliche Austausch hauptsächlich an der *o*- und *p*-Stellung stattfindet. Diese Sachlage erfährt aber beim Nitrophenol durch die Einführung der Nitrogruppe eine gewisse Störung.

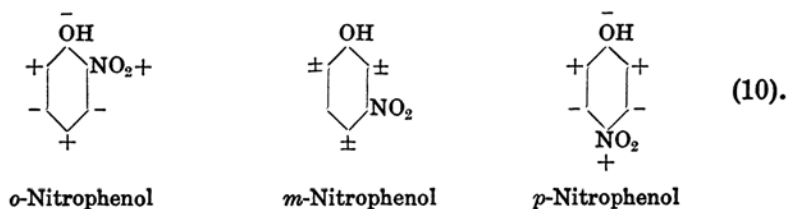
Wird nämlich irgendein Kernwasserstoffatom, das sich der Hydroxylgruppe gegenüber in *o*-, *m*- bzw. *p*-Stellung befindet, durch die Nitrogruppe substituiert, dann werden die Elektronen (bzw. Elektronenwolke) im ganzen Molekül durch den „induktiven Effekt“ dieser Gruppe nach ihrer Stellung mehr oder weniger angezogen bzw. angehäuft. Durch diese Elektronenverschiebung wird aber die Elektronendichte an den anderen Stellen im Phenolmolekül und folglich auch die Austauschwahrscheinlichkeit an diesen betreffenden Stellen vermindert. Wenn z.B. das eine in *m*-Stellung befindliche H-Atom durch die Nitrogruppe substituiert wird, dann werden die Elektronen, die bisher hauptsächlich (bis auf die an der Hydroxylgruppe) an der *o*- und *p*-Stellung angehäuft waren, mehr oder weniger nach der *m*-Stellung angezogen und dadurch die Austauschreak-

(4) Vgl. dazu K.H. Gieb, *Z. physik. Chem.*, A, **180** (1937), 211.

(5) Bei dieser Bezeichnung haben wir statt des neutralen Phenolmoleküls das Phenolat in Rechnung gezogen, weil die wirkliche Austauschreaktion zwischen Phenolationen und neutralen (schweren) Phenolmolekülen stattfindet. Wir haben weiter die mesomerischen Formeln nach dem Prinzip des „ersten“ Nährungsverfahrens aufgezeichnet. Deshalb sehen die *m*-Chinoidformen im Vergleich mit den anderen Formen etwas eigentümlich aus. Diese Eigentümlichkeit können wir aber umgehen, wenn wir uns des „zweiten“ Nährungsverfahrens bedienen (vgl. dazu W. Hückel, *Z. Elektrochem.*, **43** (1937), 752 und 827).

(6) In jedem Fall besitzen natürlich die Benzenoidformen 1 und 2 im Vergleich mit den anderen Formen immer unvergleichbar grösseres statistisches Gewicht. Bei der vorliegenden Diskussion soll der Vergleich nur zwischen den verschiedenen Chinoidformen ausgeführt werden.

tion an der *o*- und *p*-Stellung erschwert. Auf ähnliche Weise können wir auch die Schwierigkeit, mit der die Austauschreaktion des *p*-Nitrophenols stattfindet, erklären. Doch weil in diesem Fall die Elektronen schon von vorn herein, d.h. beim unsubstituierten Phenol, an der *p*-Stellung ziemlich deutlich angehäuft sind (vgl. oben), haben wir den störenden Effekt der Nitrogruppe lieber auf dem folgenden Wege mittelbar in Rechnung zu ziehen. Wird nämlich die Nitrogruppe in *p*-Stellung des Phenolmoleküls eingeführt, dann wird das statistische Gewicht der *p*-Chinoidform in höherem Masse als bisher vergrößert, und zwar dadurch, dass die Elektronen hauptsächlich von der Hydroxylgruppe nach der in *p*-Stellung befindlichen Nitrogruppe angezogen werden. Dadurch wird aber das statistische Gewicht der Benzenoidformen 1 und 2 und folglich weiter das der sich mit diesen im Gleichgewicht befindlichen *o*-Chinoidformen 3 und 4 verringert. Den störenden Effekt der in *p*-Stellung eingeführten Nitrogruppe können wir deshalb dem oben angegebenen unmittelbar störenden Effekt der in *m*-Stellung eingeführten Nitrogruppe gegenüber mehr als einen mittelbaren Effekt auffassen. Alle diese Verhältnisse lassen sich zusammen mit dem *o*-Nitrophenol durch die folgenden Formeln schematisch zum Ausdruck bringen:



In dieser Bezeichnung bedeutet das Pluszeichen die durch die Hydroxylgruppe bewirkte Anreicherung, dagegen das Minuszeichen die durch die Nitrogruppe bewirkte Verarmung an Elektronendichte in einer bestimmten Stelle des Benzolkerns. Beim *m*-Nitrophenol fallen nun diese beiden entgegengesetzten Effekte der Hydroxyl- und Nitrogruppe überall ganz zusammen. Deshalb wird die Leichtigkeit, mit der die Kernaustauschreaktion beim unsubstituierten Phenol stattfindet, beim *m*-Nitrophenol durch den störenden Effekt der Nitrogruppe sozusagen unmittelbar herabgesetzt. Dagegen wird beim *p*-Nitrophenol die der Hydroxylgruppe gegenüber in *o*-Stellung stattfindende Anreicherung an Elektronen durch den störenden Effekt der Nitrogruppe nicht direkt beeinflusst, weil die von dieser letzteren Gruppe herbeigeführte Verarmung an Elektronen der Hydroxylgruppe gegenüber in *m*-Stellung stattfindet. Da aber in diesem Fall, wie das Minuszeichen an der Hydroxylgruppe zeigt, die Hydroxylgruppe selbst den störenden Effekt der Nitrogruppe erleidet und dadurch die Elektronendichte an dieser Gruppe verringert wird, wird die von dieser Gruppe herrührende Anreicherung an Elektronen in *o*-Stellung auch auf mittelbarem Wege beeinflusst und zwar so, dass die Austauschreaktion an dieser Stelle erschwert wird.

Die vorliegenden Versuchsergebnisse, dass die Aktivierungsenergie für das *p*-Nitrophenol ebenso hoch wie die für *m*-Nitrophenol ist, zeigt aber, dass die Verarmung an Elektronen in den betreffenden Stellen, die

beim *p*-Nitrophenol auf mittelbarem dagegen beim *m*-Nitrophenol auf unmittelbarem Wege durch die Nitrogruppe herbeigeführt wird, in den beiden Fällen fast von derselben Grössenordnung ist. Dies ist aber nicht der Fall beim *o*-Nitrophenol, weil die Kernaustauschreaktion bei dieser Verbindung, wie beim letzten Versuch (I. Mittl.) gefunden wurde, deutlich schwieriger als bei den anderen beiden Isomeren stattfindet. Diesen Unterschied können wir jedoch mit Hilfe der schon damals hingewiesenen plausiblen Annahme ohne besondere Schwierigkeit so erklären, dass beim *o*-Nitrophenol die Wasserstoffbindung (Chelation) zwischen der benachbarten Hydroxyl- und Nitrogruppe gebildet wird. Durch diese Wechselwirkung zwischen der Hydroxyl- und Nitrogruppe werden die Elektronen ähnlich wie beim *p*-Nitrophenol von der ersteren Gruppe nach der letzteren angezogen. Aber weil diese Verschiebung der Elektronen von der Hydroxylgruppe nach der Nitrogruppe beim *o*-Nitrophenol wegen der Wasserstoffbindung in viel höherem Masse als beim *p*-Nitrophenol herbeigeführt wird, geht die Austauschreaktion der Kernwasserstoffatome im ersteren Fall viel schwieriger vor sich als im letzteren. Auf diese Weise können wir den Unterschied der Reaktionsfähigkeit der Kernwasserstoffatome zwischen dem gewöhnlichen unsubstituierten Phenol und dem Nitrophenol einerseits und zwischen den drei isomerischen Arten des Nitrophenols anderseits mindestens qualitativ befriedigend erklären.

Zum Schluss möchten wir der Nippon Gakujutsu-Shinkohkai (der Japanischen Gesellschaft zur Förderung der wissenschaftlichen Forschungen) sowie der Hattori-Hohkohkai (der Hattori-Stiftung) für ihre finanzielle Unterstützung bei der Ausführung der vorliegenden Arbeit unseren wärmsten Dank aussprechen.

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