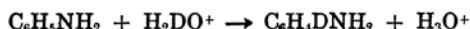


Austauschreaktion der Kernwasserstoffatome des Anilinchlorhydrats in wässrigen Lösungen. I. Die Reaktion in neutraler und saurer Lösung.⁽¹⁾

Von Masao KOIZUMI.

(Eingegangen am 15. November 1939.)

Inhaltsübersicht. Die Austauschreaktion der Kernwasserstoffatome des Anilinchlorhydrats in neutralen sowie sauren schwer-wässrigen Lösungen wird mit Hilfe der früher von Titani und dem Verfasser entwickelten Methode kinetisch verfolgt, indem man die Austauschgeschwindigkeitskonstante \bar{k} unter verschiedenen Versuchsbedingungen bestimmt. Dabei ergibt sich, dass die Geschwindigkeitskonstante k , die unter der Annahme berechnet wird, dass die Reaktion als die bimolekulare Reaktion zwischen Anilinchlorhydrat und Wasser verläuft, fast unverändert bleibt, wenn man der Konzentration des Anilinchlorhydrats sowie der Säure in Lösung einen ziemlich weiten Spielraum lässt. Daraus wird geschlossen, dass die grundlegende Reaktion nach dem Schema:



d.h. zwischen neutralen Anilinmolekülen und Hydroxo- bzw. Deuteroxoniumionen stattfindet.

Einleitung. Titani und der Verfasser⁽¹⁾ haben früher mitgeteilt, dass das Anilinchlorhydrat drei seiner – in *o*-, *o'*- und *p*-Stellung befindlichen⁽²⁾ – Kernwasserstoffatome mit messbarer Geschwindigkeit gegen die des Wassers austauscht, wenn man dies in verdünntem schwerem Wasser auflöst und die so hergestellte Lösung etwa bei 80°C. einige Stunden lang stehen lässt. Später haben Ingold und seine Mitarbeiter⁽⁴⁾ die relative Geschwindigkeit der Deuterierungsreaktion von verschiedenen Arten der monosubstituierten Benzolderivate durch ebenfalls verschiedene Arten der Deuterierungsmittel von saurem Charakter, wie z.B. DHSO_4 , DH_2O^+ u.s.w., verglichen und kamen dadurch zu dem Schluss, dass alle diese Arten der Deuterierungsreaktion ihrer Charakteristik nach als eine Art elektrophile Substitutionsreaktion aufgefasst werden können. Die genannten Autoren nahmen z.B. an, dass die Austauschreaktion des Dimethylanilins in wässriger HCl -Lösung zwischen den freien Dimethylanilinmolekülen und Hydroxo- bzw. Deuteroxoniumionen verläuft:



Diese Annahme erscheint auch sehr plausibel. Doch weil die von diesen Autoren ausgeführten Versuche vielmehr noch von qualitativer

(1) In dieser sowie in den folgenden Mitteilungen wird die Lösung, die mit Säure bzw. Alkali versetzt wird, und die ohne jeden Zusatz einfachheitshalber als resp. saure, alkalische und neutrale Lösung bezeichnet, ohne Rücksicht darauf, ob die Lösung wirklich sauer, alkalisch bzw. neutral reagiert.

(2) M. Harada und T. Titani, dies Bulletin, **11** (1936), 554.

(3) Vgl. A.P. Best und C.L. Wilson, *J. Chem. Soc.*, **1938**, 28.

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

Natur waren, ist es wünschenswert dieselben Versuche weiter nach der quantitativen Seite hin durchzuführen. Aus diesem Grunde wird in der vorliegenden Arbeit die Austauschreaktion des Anilinchlorhydrats in wässrigen Lösungen mit Hilfe der von Titani und dem Verfasser früher entwickelten Methode⁽⁵⁾ kinetisch verfolgt, indem man die Austauschgeschwindigkeit unter verschiedenen Versuchsbedingungen quantitativ bestimmt.

Versuchsanordnung. Da die in der vorliegenden Arbeit benutzte Methode im grossen und ganzen dieselbe ist wie bei den früheren Versuchen mit Nitrophenol⁽⁶⁾ und Phenol⁽⁷⁾ berichtet wurde, wird die nähere Erklärung der benutzten Gln. u.s.w. auf dort verwiesen. Bei den Versuchen in neutralen Lösungen wird etwa 2 bis 3 g. (aber wohl abgewogene Menge) getrocknetes Anilinchlorhydrat in etwa 1 g. (ebenfalls wohl abgewogene Menge) verdünnten schweren Wassers aufgelöst und die so hergestellte Lösung wird in einem zugeschmolzenen und gut evakuierten Glassrohr bei verschiedener Temperatur verschiedener Zeitlänge stehen gelassen. Danach wird das Wasser durch die Destillation im Vakuum vom Anilinchlorhydrat abgetrennt und dann gereinigt. Dagegen bei den Versuchen in saurer Lösung, die man unter Benutzung des mit Salzsäure zugesetzten schweren Wassers auf ähnliche Weise wie bei der neutralen Lösung ausführt, wird das aus der Lösung im Vakuum abdestillierte Wasser zunächst unter Zusatz von gut entwässertem festem Kaliumcarbonat sorgfältig neutralisiert und erst dann auf übliche Weise gereinigt. In jedem Fall wird der D-Gehalt des verwendeten schweren Wassers vor (D_a) und nach (D_e) dem Versuch mittels eines Quarzschwimmers genau bestimmt und das Austauschäquivalent na des Anilinchlorhydrats wie üblich mittels Gl. (1) errechnet:

$$na = \frac{2(D_a - D_e)}{D_e} \frac{M_w}{M_{ac}} \quad (1).$$

In dieser Gl. bedeutet M_w und M_{ac} resp. die Molzahl des zum Versuch benutzten schweren Wassers und Anilinchlorhydrats und das Austauschäquivalent na wird durch Gl. (2) definiert:

$$na = \sum n_i \alpha_i \quad (2),$$

wo n_i und α_i resp. die Anzahl und den Verteilungsquotient (V.Q.) der unter den angegebenen Versuchsbedingungen wirklich ausgetauschten Arten der H-Atome in einem organischen Molekül bedeutet und die Summation für alle austauschbaren Arten H-Atome in einem Molekül ausgeführt werden muss.

Wenn auf diese Weise das Austauschäquivalent na des Anilinchlorhydrats bei verschiedener Versuchsdauer t bestimmt wird, dann lässt sich die mittlere Geschwindigkeitskonstante \bar{k} für die Austauschreaktion der

(5) M. Koizumi und T. Titani, dies Bulletin, **13** (1938), 595.

(6) M. Koizumi und T. Titani, dies Bulletin, **13** (1938), 595, 631.

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

Kernwasserstoffatome mit Hilfe der folgenden drei Gln. (3) graphisch ermitteln:⁽⁸⁾

$$-X \log Y = \frac{\bar{k}}{2.303} t \quad (3a),$$

$$X = \frac{V}{\left(n_2 M_{ac} + \frac{\alpha_1}{\alpha_2} n_1 M_{ac} + \frac{2}{\alpha_2} M_w \right)} \quad (3b),$$

$$Y = \frac{1 - \frac{n\alpha - n_1\alpha_1}{n_2\alpha_2}}{1 + \frac{n\alpha - n_1\alpha_1}{\frac{2M_w}{M_{ac}} + n_1\alpha_1}} \quad (3c).$$

In diesen Gln. bedeutet n_1 und α_1 resp. die Anzahl und den V.Q. der sehr schnell (fast momentan) austauschbaren H-Atome im betreffenden Molekül, dagegen n_2 und α_2 die für die mit messbarer Geschwindigkeit austauschbaren H-Atome in demselben Molekül. Beim vorliegenden Fall mit Anilinchlorhydrat gehören zu den erstenen Arten der H-Atome offensichtlich drei an N gebundene Amidwasserstoffatome und zu den letzteren drei (in *o*-, *o'*- und *p*-Stellung befindlichen) Kernwasserstoffatome. Deshalb kann man $n_1 = 3$, $\alpha_1 = 1.1$ und $n_2 = 3$, $\alpha_2 = 0.9$ setzen.⁽⁹⁾ Das im Zähler der Formel (3b) befindliche Volumen V der Lösung wird mit Hilfe der in Tabelle 1 angegebenen Daten über das spezifische Volumen einiger ausgewählter Lösungen von bekannter Zusammensetzung (eventuell unter Extra- bzw. Interpolation) rechnerisch gefunden.

Tabelle 1. Spezifisches Volumen der Lösung des Anilinchlorhydrats in Wasser bzw. in Salzsäure.

Zusammensetzung der Lösung	Gewichtsverhältnis des Anilinchlorhydrats zu Wasser	Temp. °C.	sp. Volumen
2.25 g. $C_6H_5NH_3Cl + 1.00$ g. H_2O	2.25	79.5	0.9019
" " "	"	90.0	0.9069
" " "	"	100.0	0.9121
3.00 g. $C_6H_5NH_3Cl + 1.00$ g. H_2O	3.00	100.0	0.9028
2.25 g. $C_6H_5NH_3Cl + 1.00$ g. 3N-HCl	2.25	100.0	0.9012
1.79 g. $C_6H_5NH_3Cl + 1.00$ g. H_2O + 0.325 g. $C_6H_5NH_2$ ⁽¹⁰⁾	—	100.0	0.9070

(8) Vgl. Gl. (15) und (16) in der in Fussnote (5) referierten Mitteilung.

(9) Für diese Werte von V.Q., α_1 und α_2 vgl. die in Fussnote (2) und (6) referierten Arbeiten.

(10) Dieses letzte Datum ist für die später zu veröffentlichten Versuche in alkalischer Lösung nötig.

Die mittlere Geschwindigkeitskonstante \bar{k} , die mit Hilfe der Gln. (3) ermittelt wird, entspricht aber, wie man dies aus der Ableitung dieser Gln. ohne weiteres ersieht, der einfachen stöchiometrischen Gl.:



Man nimmt nämlich vorläufig an, dass die Reaktion zwischen neutralen Anilinchlorhydratmolekülen und Wassermolekülen verläuft. Diese Annahme entspricht jedoch nicht immer (und zwar höchstwahrscheinlich nicht) der Wirklichkeit und dementsprechend kann die so ermittelte Konstante \bar{k} nicht immer von der Konzentration des Anilinchlorhydrats und (bei der Reaktion in saurer Lösung) der Säure unabhängig sein. Wir können deshalb unter Umständen über den Mechanismus der Reaktion Näheres kennen lernen, wenn man den Einfluss der Konzentration des Anilinchlorhydrats und der Säure auf die Konstante \bar{k} näher untersucht.

Einfluss der Konzentration des Anilinchlorhydrats auf die Austauschgeschwindigkeit. Um uns zunächst über den Einfluss der Konzentration des Anilinchlorhydrats auf die Austauschgeschwindigkeit Kenntnis zu verschaffen, werden die Versuche unter sonst möglichst konstant bleibenden Bedingungen (bei 100°C. und mit 1g. schweres Wasser) mit wechselnder Menge Anilinchlorhydrat durchgeführt. Die in der ersten Vertikalreihe der Tabelle 2 angegebenen Werte drücken die durchschnittliche Menge des Anilinchlorhydrats aus, die bei jeder Reihe der Versuche in 1g. schweres Wasser aufgelöst und damit ausgetauscht wird.

Tabelle 2. Einfluss der Konzentration des Anilinchlorhydrats auf die Austauschgeschwindigkeit.

Gewichtsmenge des benutzten Anilinchlorhydrats	Versuchsdauer in Stdn.	M_{ac}	M_w	n^{α}	$-X \log Y \cdot 10^3$	$(\bar{k}/2.303) \cdot 10^3$
1.9 g.	0.5	0.0146	0.0559	3.92	1.66	3.3 ~ 3.4
	1	0.0147	0.0555	4.61	3.94	
	2	0.0147	0.0556	5.16	6.40	
	3	0.0147	0.0554	5.62	9.46	
	6	0.0147	0.0556	6.06	—	
2.25 g.	0	0.0174	0.0556	3.43	—	3.5 ~ 3.6
	0.5	0.0174	0.0563	3.98	1.92	
	1	0.0174	0.0559	4.50	3.64	
	2	0.0174	0.0554	5.16	6.63	
	3	0.0174	0.0554	5.69	10.6	
	6	0.0174	0.0558	6.18	—	
	6	0.0174	0.0558	6.28	—	
	10	0.0174	0.0562	6.37	—	
	25	0.0174	0.0562	6.43	—	

Tabelle 2. (Fortsetzung)

Gewichtsmenge des benutzten Anilin- chlorhydrats	Versuchs- dauer in Stdn.	M_{ac}	M_w	$n\alpha$	$-X \log Y \cdot 10^3$	$(\bar{k}/2.303) \cdot 10^3$
2.6 g.	0.5	0.0201	0.0556	4.00	2.00	3.5 ~ 3.9
	1	0.0201	0.0556	4.66	4.40	
	2	0.0201	0.0555	5.16	6.85	
	2	0.0201	0.0560	5.20	6.60	
	3	0.0202	0.0552	5.78	12.0	
	6	0.0201	0.0552	6.26	—	
3.0 g.	0	0.0232	0.0556	3.43	—	3.6 ~ 4.0
	0.5	0.0232	0.0556	4.14	2.64	
	1	0.0232	0.0555	4.61	4.41	
	1	0.0232	0.0553	4.62	4.45	
	2	0.0232	0.0556	5.25	7.70	
	2	0.0232	0.0560	5.15	7.03	
	3	0.0232	0.0554	5.80	12.5	
	3	0.0232	0.0555	5.58	10.2	
	3	0.0232	0.0558	5.58	10.2	
	6	0.0232	0.0552	6.20	—	
	6	0.0232	0.0560	6.18	—	

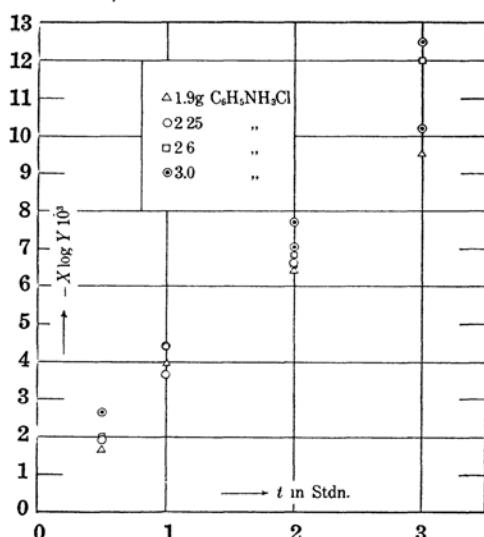


Abb. 1. Beziehung zwischen der Quantität
($-X \log Y$) und Versuchsdauer (t) bei
verschiedenen Konzentrationen
des Anilinchlorhydrats.

Die in der letzten Spalte der Tabelle angegebene mittlere Geschwindigkeitskonstante \bar{k} wird unter Benutzung der nebenstehenden Abb. 1 graphisch bestimmt, da die Neigung der ($X \log Y$) – t Kurve, wie aus der Form der Gl. (3a) offensichtlich ist, ohne weiteres die Konstante \bar{k} angibt. Die so bestimmte Konstante \bar{k} ergibt sich aber fast unabhängig von der Konzentration des Anilinchlorhydrats.⁽¹¹⁾ Oder wenn man die verhältnismäßig grobe Natur dieser Art der Bestimmung von \bar{k} in Rechnung zieht, darf wohl geschlossen werden, dass die Konstante \bar{k} von der Konzentration des Anilinchlorhydrats praktisch unabhängig ist.

Einfluss der Säurekonzentration auf die Austauschgeschwind-

(11) Wir können in Wirklichkeit eine kleine anwachsende Neigung von \bar{k} mit zunehmender Konzentration des Anilinchlorhydrats bemerken. Aber diese Neigung ist viel zu unbedeutend, um daraus ohne weiteres irgendeinen Schluss zu ziehen.

igkeit. Bei diesen Versuchen benutzt man statt neutralen schweren Wassers das durch den Zusatz von Salzsäure verschieden stark (1N, 2N und 3N) angesäuerte schwere Wasser. Etwa 1 g. (aber wohl abgewogene

Tabelle 3. Einfluss der Säurekonzentration auf die Austauschgeschwindigkeit.

HCl-Normalität im benutzten schweren Wasser	Versuchs-dauer in Stdn.	M_{ac}	M_w	$n\alpha$	$-X \log Y \cdot 10^3$	$(\bar{k}/2.303) \cdot 10^3$
0 N	Vgl. dritte Versuchsreihe in Tabelle 2.					3.5 ~ 3.6
1 N	1	0.0174	0.0544	4.43	3.46	3.0 ~ 3.5
	2.25	0.0174	0.0542	5.20	6.88	
	3	0.0174	0.0545	5.43	8.45	
	6	0.0174	0.0553	6.20	—	
2 N	1	0.0174	0.0542	4.40	3.4	3.1 ~ 3.2
	2	0.0174	0.0537	4.99	5.85	
	3	0.0174	0.0538	5.52	9.26	
	5	0.0174	0.0536	6.07	—	
3 N	0.5	0.0174	0.0537	3.94	1.79	3.3 ~ 3.5
	1	0.0174	0.0537	4.34	3.18	
	1	0.0174	0.0534	4.45	3.52	
	1.5	0.0174	0.0534	4.78	4.88	
	2.5	0.0174	0.0537	5.32	7.73	
	3	0.0174	0.0537	5.68	10.6	
	6	0.0175	0.0535	6.02	—	

Menge) dieser Lösung wird bei 100°C. immer gegen 2.25 g. Anilinchlorhydrat ausgetauscht. Die sonstige Arbeitsweise ist genau dieselbe wie bei den vorhergehenden Versuchen in neutraler Lösung. Die bei der vorliegenden Versuchen erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt, wo die erste Verstikalreihe die Konzentration der Salzsäure in bei allen Reihen der Versuche verwendetem schwerem Wasser angibt und die in der letzten Spalte der Tabelle angegebene Geschwindigkeitskonstante \bar{k} unter Benutzung der nebenstehenden Abb. 2 graphisch ermittelt wird.

Aus diesen Ergebnissen darf wohl geschlossen werden, dass die Geschwindigkeitskonstante \bar{k} ebenso wenig wie durch die Veränderung der Konzentration des Anilinchlorhydrats auch durch die der Säurekonzentration beeinflusst wird.

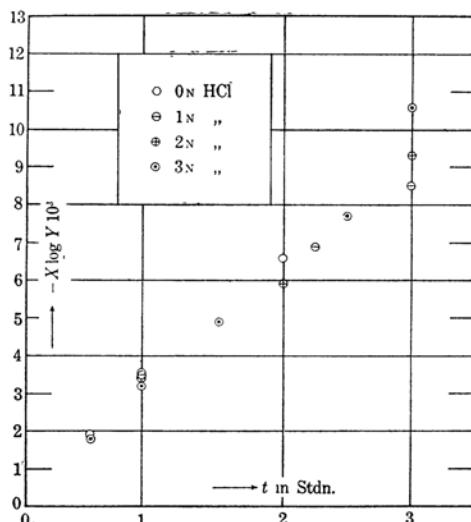


Abb. 2. Beziehungen zwischen der Quantität $(-X \log Y)$ und Versuchsdauer (t) bei verschiedenen Säurekonzentrationen.

Diskussion.⁽¹²⁾ Wir haben oben gefunden, dass die mittlere Austauschgeschwindigkeitskonstante \bar{k} fast unabhängig von der Konzentration des Anilinchlorhydrats und der Säure konstant bleibt. Diese Konstante \bar{k} ist aber, wie schon oben darauf hingewiesen, nur für die stöchiometrische Gl. (4) gültig und dementsprechend wird diese \bar{k} durch Gl. (5) definiert:⁽¹³⁾

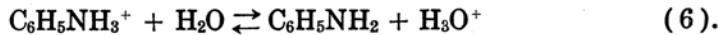
$$-\frac{d[[\text{HDO}]]}{dt} = \bar{k} n_2 [[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}]] [[\text{HDO}]] - (\text{Gegenreaktion}) \quad (5),$$

wo die Formel in den doppelten Klammern $[[\quad]]$ die zum Austausch effektive analytische Konzentration der betreffenden Substanz ausdrückt und n_2 die Anzahl der austauschbaren Kernwasserstoffatome in einem organischen Molekül bedeutet (deshalb $n_2 = 3$). Weil aber die wirkliche Austauschreaktion als eine Art zwischen Protonacceptoren und -donatoren verlaufende elektrophile Substitutionsreaktion aufgefasst werden darf, können wir im vorliegenden Fall folgende fünf Arten der Moleküle und Ionen als die Reaktionsteilnehmer in Betracht ziehen:

Protonacceptor: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$,

Protodonator: H_3O^+ , H_2O , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$.

Unter diesen Molekül- und Ionenarten werden die neutralen Anilinmoleküle $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ und die Hydroxoniumionen H_3O^+ durch die Hydrolyse der Aniliniumionen $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$ erzeugt:



Deshalb muss zwischen den Konzentrationen dieser vier Arten der Moleküle und Ionen die Beziehung bestehen:

$$\frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+][\text{H}_2\text{O}]} = \text{Konst.}$$

Besonders wenn es sich um die reine Lösung des Anilinchlorhydrats in (schwerem) Wasser handelt, d.h. es keinen weiteren Zussatz gibt, muss deshalb die Beziehung bestehen:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{Konst} \sqrt{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+][\text{H}_2\text{O}]} \quad (7),$$

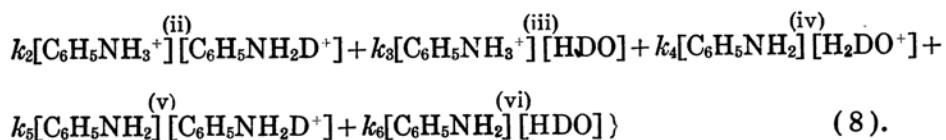
da in diesem Fall offensichtlich $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2] = [\text{H}_3\text{O}^+]$ ist.

Unter dieser Annahme können wir nun die durch Gl. (5) definierte mittlere Geschwindigkeitskonstante \bar{k} im allgemeinen wie folgt setzen:

$$\bar{k} = \frac{1}{[[\text{HDO}]] [[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}]]} (k_1 [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+] [\text{H}_2\text{DO}^+] +$$

(12) Über die weiter unten zu erwähnende Diskussion vgl. auch die in Fussnote (6) und (7) referierten Arbeiten.

(13) Aus dieser Gl. (5) wird ersehen, dass die Konstante k die mittlere Austauschgeschwindigkeitskonstante der n_2 Stücke Kernwasserstoffatome ausdrückt.



In dieser Gl. drückt die Formel in den doppelten Klammern $[[\quad]]$ die zum Austausch effektive analytische Konzentration und die in den einfachen Klammern $[\quad]$ die wirklich in der Lösung bestehende Konzentration aller Molekül- bzw. Ionenarten aus. Unter diesen sechs Teilreaktionen (i) bis (vi) können wir aber die letzte Reaktion (vi) ohne weiteres ausser Acht lassen, weil zwischen Anilin und Wasser in Wirklichkeit keine merkliche Austauschreaktion der Kernwasserstoffatome stattfindet.⁽¹⁴⁾ Deshalb haben wir nur noch fünf Teilreaktionen übrig, um zu entscheiden, welche Reaktion beim wirklichen Austausch eine Hauptrolle spielt. Wäre es nun die erste Reaktion (i), dann musste die direkt gemessene mittlere Geschwindigkeitskonstante \bar{k} durch die Veränderung der Konzentration der Reaktionsteilnehmer gemäss Gl. (9) beeinflusst werden, wie aus der oben angegebenen Gl. (8) ohne weiteres ersichtlich ist:

$$\bar{k}(\text{i}) = k_1 \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+][\text{H}_2\text{DO}^+]}{[[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}]] [[\text{HDO}]]} \quad (9).$$

In dieser Gl. (9) bedeutet \bar{k} (i) die mittlere Geschwindigkeitskonstante \bar{k} , die sich ergeben würde, wenn die Teilreaktion (i) die Hauptreaktion wäre. Setzt man nun in diese Gl. (9) in erster Annäherung $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+] = [[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}]]$ und zieht weiter die Beziehung (7) in Rechnung, so folgt, dass

$$\bar{k}(\text{i}) \approx k_1 \frac{[\text{H}_2\text{DO}^+]}{[[\text{HDO}]]} \approx \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[[\text{H}_2\text{O}]]} \approx \sqrt{\frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]}{[[\text{H}_2\text{O}]]}} \approx \sqrt{\frac{[[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}]]}{[[\text{H}_2\text{O}]]}} \quad (10\text{a}) \text{ ist,}$$

wenn die D-Konzentration in der Lösung immer konstant gehalten wird. Auf ähnliche Weise kommt man zu dem Schluss, dass eine der folgenden Beziehungen bestehen müsste, je nachdem ob die zweite, dritte, vierte bzw. fünfte Teilreaktion in Gl. (8) beim wirklichen Austausch die Hauptrolle spielt:

$$\bar{k}(\text{ii}) \propto \frac{[[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}]]}{[[\text{H}_2\text{O}]]}, \quad (10\text{b}),$$

$$\bar{k}(\text{iii}) \text{ und } \bar{k}(\text{iv}) \approx \text{Konst.}, \quad (10\text{c}),$$

$$\bar{k}(\text{v}) \propto \sqrt{\frac{[[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}]]}{[[\text{H}_2\text{O}]]}} \quad (10\text{d}).$$

Wenn man deshalb unter sonst konstant gehaltenen Versuchsbedingungen (konstante Wassermenge!) die Menge des Anilinchlorhydrats von 1.9 g. bis auf 3.0 g. vermehrt, müsste die mittlere Geschwindigkeits-

(14) M. Harada und T. Titani, dies Bulletin, 11 (1936), 470.

konstante \bar{k} oder $\bar{k}(i)$, $\bar{k}(ii)$, $\bar{k}(iii)$, $\bar{k}(iv)$ und $\bar{k}(v)$ resp. sich um 1.25, 1.57, 1.00, 1.00 und 1.25-fach vergrössern, je nachdem ob die Teilreaktion (i), (ii), (iii), (iv) oder (v) die Hauptreaktion wäre.

Bei den oben in Tabelle 2 angegebenen Versuchen haben wir unter den sonst möglichst konstant gehaltenen Versuchsbedingungen die benutzte Menge des Anilinchlorhydrats von 2 g. in 1 g. Wasser bis auf 3 g. in derselben Menge Wasser erhöht und fanden dadurch, dass die Geschwindigkeitskonstante \bar{k} fast unverändert bleibt. Wenn man deshalb diese Versuchsergebnisse mit den eben erwähnten Schlüssen vergleicht, dann können wir die Teilreaktion (ii) sicher ausschliessen, weil, falls diese die Hauptreaktion wäre, die mittlere Geschwindigkeitskonstante \bar{k} unter den benutzten Versuchsbedingungen sogar um 1.57-fach zunehmen müsste.

Es bleiben auf diese Weise nur noch vier Reaktionen (i), (iii), (iv) und (v) zu betrachten übrig. Um zwischen diesen vier Möglichkeiten zu unterscheiden, müssen wir aber weiter die Versuchsergebnisse in Rechnung ziehen, die wir unter Benutzung verschieden starker HCl-Lösung gewonnen haben (vgl. Tabelle 3). Unter diesen Versuchsbedingungen wurde ebenfalls gefunden, dass die mittlere Geschwindigkeitskonstante \bar{k} von der Säurekonzentration fast unabhängig ist. Durch den Zusatz von Salzsäure wird die Konzentration der Aniliniumionen $[C_6H_5NH_3^+]$ sowie die des Wassers $[H_2O]$ wohl nicht beeinflusst. Dagegen muss die Konzentration der Hydroxoniumionen $[H_3O^+]$ mit der zugesetzten Menge der Säure proportional zunehmen und die der neutralen Anilinmoleküle $[C_6H_5NH_2]$ umgekehrt proportional abnehmen. Daraus folgt, dass das Produkt $[C_6H_5NH_3^+][H_2DO^+]$ in Teilreaktion (i) in Gl. (8) durch den Zusatz der Salzsäure in seiner Konzentration proportional zunimmt, das Produkt $[C_6H_5NH_3^+][HDO]$ in (iii) sowie $[C_6H_5NH_2][H_2DO^+]$ in (iv) fast unverändert bleibt und zum Schluss das Produkt $[C_6H_5NH_2][C_6H_5NH_2D^+]$ in (v) umgekehrt proportional abnehmen muss. Da aber in Wirklichkeit die gefundene Konstante \bar{k} fast unabhängig von der Säurekonzentration konstant bleibt, kommt man ohne weiteres zu dem Schluss, dass Teilreaktion (iii) bzw. (iv) die Hauptrolle spielen muss. Zwischen diesen beiden Reaktionen können wir aber auf rein experimentellem Weg noch zu keiner endgültigen Unterscheidung kommen, weil die Reaktionsteilnehmer in den beiden Reaktionen durch das Gleichgewicht (6) miteinander verknüpft sind und folglich das Produkt $[C_6H_5NH_3^+][HDO]$ gegen $[C_6H_5NH_2][H_2DO^+]$ immer in konstantem Verhältnis steht. Wenn man jedoch die Tatsache in Rechnung zieht, dass Hydroxoniumionen viel kräftigere Protondonatoren als neutrale Wassermoleküle sind, bleibt nur Teilreaktion (iv) als die Hauptreaktion übrig; die Austauschreaktion der Kernwasserstoffatome zwischen Anilinchlorhydrat und Wasser kann als die zwischen neutralen Anilinmolekülen und Deuteroxoniumionen verlaufende bimolekulare Reaktion aufgefasst werden:



In dieser Hinsicht stimmen nämlich die vorliegenden Versuchsergebnisse mit der vorläufigen Annahme von Ingold und seinen Mitarbei-

tern⁽³⁾ sehr gut überein, die sie durch die halbquantitativen Versuche mit Dimethylanilin gewonnen haben. Aber über die Annahme, ob derselbe Mechanismus sich auch in alkalischer Lösung abspielt, lässt sich ohne weiteres nichts Bestimmtes sagen, bis eingehendere Versuche in alkalischer Lösung ausgeführt werden. Über diese Versuche soll später in II. Mitteil. berichtet werden.

Zum Schluss möchte ich Herrn Prof. T. Titani für seine wertvollen Ratschläge und stetige Unterstützung bei der Durchführung der vorliegenden Arbeit meinen herzlichsten Dank aussprechen. Zugleich bin ich der Nippon Gakujutsu-Shinkohkai (der Japanischen Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaft) sowie der Hattori-Hohkohkai (der Hattori-Stiftung) für ihre finanzielle Unterstützung zu bestem Dank verpflichtet.

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