

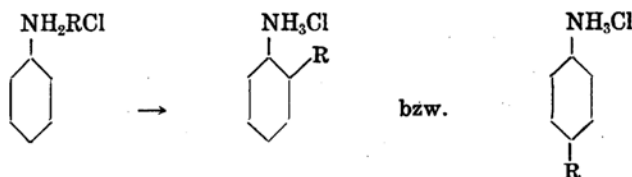
Austauschreaktion der Wasserstoffatome im festen Anilinchlorhydrat und seinen Derivaten. I. Anilinchlorhydrat (Auszug.)⁽¹⁾

Von Nobukazu OKAZAKI und Masao KOIZUMI.

(Eingegangen am 17. Juli 1941.)

Inhaltsübersicht. Erwärmt man das in der Ammoniumgruppe D-Atome enthaltende Anilinchlorhydrat, so tauschen diese D-Atome ihre Plätze gegen die H-Atome aus, die im Benzolkern befindlich sind. Dieser Platzwechsel der H-Atome findet nicht nur oberhalb des Schmelzpunktes des Anilinchlorhydrats (198°C.) in der Schmelzphase sondern auch unterhalb desselben in der mindestens mit bloßem Auge fest aussehenden Phase statt. Die Geschwindigkeit der Platzwechselreaktion wird durch die sorgfältige Trocknung des Präparates kaum beeinflusst aber sie nimmt mit steigender Temperatur ziemlich stark zu, bis schliesslich ganz nahe beim Schmelzpunkt oder noch wahrscheinlicher oberhalb desselben das Austauschgleichgewicht schnell (innerhalb einer Stunde) erreicht wird. Aus dem Versuche, der unter Benutzung des von vornherein in *o*-, *o'*- und *p*-Stellung des Benzolkerns D eingeführten Anilinchlorhydrats durchgeführt wird, ergibt sich, dass die sich an dieser Reaktion beteiligenden Kernwasserstoffatome gerade diese drei in *o*-, *o'* und *p*-Stellung befindlichen H-Atome sind.

Einleitung. Behandelt man das Chlorhydrat des *N*-Alkylanilins bei hoher Temperatur, so wandert das von vornherein an *N* gebundene Alkylradikal in die *o*- bzw. *p*-Stellung des Benzolkerns:



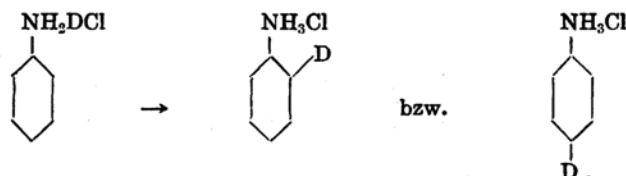
Diese zuerst von Hofmann und Martius⁽²⁾ entdeckte Umlagerung des Chlorhydrats des *N*-Alkylanilins hat später ein sehr weites Anwendungsgebiet gefunden und folglich von vielen Autoren eingehend untersucht worden.⁽³⁾ Kürzlich wurde aber von Harada und Titani⁽⁴⁾ festgestellt, dass das nicht substituierte einfache Anilinchlorhydrat die ähnliche Umlagerung ausführt. Sie fanden nämlich, dass die D-Atome, die zuerst in die Ammoniumgruppe des Anilinchlorhydrats eingeführt wurden, durch die Erwärmung des letzteren ihre Plätze gegen die Kernwasserstoffatome wechseln, die höchstwahrscheinlich in *o*-, *o'*- und *p*-Stellung befindlich sind:

(1) N. Okazaki, *J. Chem. Soc. Japan*, **62** (1941), 52.

(2) Hofmann und Martius, *Ber.*, **4** (1871), 742. Hofmann, ebenda, **5** (1872), 704, 720; ebenda, **7** (1874), 526; ebenda, **18** (1885), 1821.

(3) Benz, *Ber.*, **15** (1882), 1646. Nölting und Baumann, ebenda, **18** (1885), 1150. Nölting und Forel, ebenda, **18** (1885), 2681. Limpach, ebenda, **21** (1888), 640. Hodgkin und Limpach, *J. Chem. Soc.*, **61** (1892), 420. Reilly und Hickinbottom, *J. Chem. Soc.*, **117** (1920), 103.

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



Diese von Harada und Titani festgestellte Umlagerung des Anilinchlorhydrats ist in soweit für uns interessant, als sie nicht nur oberhalb des Schmelzpunktes d.h. in der Schmelzphase sondern auch unterhalb desselben in dem mindestens mit bloßem Auge fest aussehenden Anilinchlorhydrat deutlich erkennbar ist. Da aber das von Harada und Titani verwendete Präparat des Anilinchlorhydrats in bezug auf seine Trocknung (über Chlorcalcium getrocknet!) nicht als ganz einwandfrei angesehen werden konnte, haben wir dieselben Versuche unter Benutzung des Anilinchlorhydrats wiederholt, das über Phosphorpentoxyd bzw. durch die Sublimation im Vakuum möglichst vollständig getrocknet worden ist.

Versuchsmethode. Die Versuchsmethode ist im grossen und ganzen dieselbe wie die früher von Harada und Titani benutzte.

Etwa 1 g. Anilinchlorhydrat,⁽⁵⁾ das von Kahlbaum für wissenschaftliche Zwecke bezogen und auf passendem Wege gereinigt worden ist,⁽⁶⁾ wird in etwa 1 ccm. 5%igen schweren Wassers aufgelöst. Da durch dieses Auflösen die H-Atome in der Ammoniumgruppe gegen die des Wassers sehr schnell ausgetauscht und bis zum Austauschgleichgewicht gebracht werden, wird das Wasser ohne weiteres durch die Destillation im Vakuum vom Anilinchlorhydrat abgetrennt. Diese dauerte aber etwa eine Nacht, um das Wasser möglichst vollständig vom Anilinchlorhydrat abzutrennen. Das so abgesonderte Wasser wird separat in einem zugeschmolzenen Glasrohr aufbewahrt.

Das auf diese Weise in die Ammoniumgruppe D eingeführte Anilinchlorhydrat wird dann, nachdem es durch Stehenlassen über Phosphorpentoxyd (dies dauerte zwei bis sechs Tage) bzw. durch die Sublimation im Hochvakuum (<0.001 mm. Hg) möglichst vollständig getrocknet worden ist, in einem Glasrohr unter Luftabschluss eingeschmolzen und während einer bestimmten Zeitlänge auf einer gewünschten Temperatur erwärmt. Nach der Erklattung wird das so erwärmte Anilinchlorhydrat im oben aufbewahrten, d.h. mit dem nicht erwärmten Anilinchlorhydrat im Austauschgleichgewicht befindlichen, schweren Wasser wieder aufgelöst. Da aber durch die Erwärmung ein Teil der D-Atome, die sich zuerst lediglich in der Ammoniumgruppe befanden, in den Benzolkern transportiert wird, werden weitere D-Atome aus dem schweren Wasser in die Ammoniumgruppe aufgenommen und der D-Gehalt des schweren Wassers nimmt dementsprechend weiter ab. Mit Hilfe der so gefundenen Abnahme des D-Gehaltes des schweren Wassers können wir deshalb den Grad des im Anilinchlorhydrat durch Erwärmung stattgefundenen Platzwechsels der H-Atome abschätzen.

Den Grad des Platzwechsels haben wir mittels des Austauschäquivalents⁽⁷⁾ nk quantitativ gemessen. Dies ist das Produkt aus der statistischen Anzahl n der Kernwasserstoffatome, die sich unter den angegebenen Versuchsbedingungen an diesem Platzwechsel beteiligen, und dem Verteilungsquotient k der D-Atome zwischen ihnen und den in der Ammonium-

(5) In Wirklichkeit werden zunächst auf einmal einige Gramm Anilinchlorhydrat gegen schweres Wasser ausgetauscht und aus dem so in Ammoniumgruppe D eingeführten Anilinchlorhydrat wird jedesmal etwa 1 g. aufgenommen, um dies auf dem weiter unten zu erwähnenden Wege separat zu behandeln (Erwärmung u.s.w.!).

(6) Das direkt von Kahlbaum bezogene Anilinchlorhydrat wird entweder durch die Sublimation bzw. durch die Umkristallisation aus Alkohol gereinigt.

(7) M. Koizumi und T. Titani, dies Bulletin, 13 (1938), 88.

gruppe befindlichen H-Atomen. Das so definierte Austauschäquivalent nk kann nun mittels der Gl. berechnet werden:

$$nk = \frac{3(3M_A k' + 2M_W)(D_a - D_e)}{3M_A k' D_e - 2M_W(D_a - D_e)} \quad (1).$$

In dieser Gl. drückt M_A und M_W die Molzahl des Anilinchlorhydrats und schweren Wassers, D_a den gewöhnlichem Wasser gegenüber gemessene Dichteüberschuss des schweren Wassers, das sich mit dem nicht erwärmten Anilinchlorhydrat im Austauschgleichgewicht befindet, D_e den des Wassers, das mit dem erwärmten Anilinchlorhydrat sich ebenfalls im Austauschgleichgewicht befindet und k' den Verteilungsquotient der D-Atome zwischen der Chlorammoniumgruppe des Anilinchlorhydrats und Wasser aus. Dieser letztere ergibt sich aus einem Vorversuche als etwa 1.2.⁽⁸⁾

Versuchsergebnisse. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt, wo die Versuchsnr. die zeitliche Reihenfolge der einzelnen Versuche darstellt.

Tabelle 1. Die Austauschreaktion des Anilinchlorhydrats in fester und geschmolzener Phase.

Versuchsnr.	Erwärmungs- temp. °C.	Erwärmungs- dauer in Stdn.	nk	Trocknung	Bemerkung
1-5	ohne Erwärmung		± 0.2	P_2O_5	fest
1'-3'	ohne Erwärmung		± 0.2	Sublimation	"
33	150	1	0.3	P_2O_5	"
31	155	1	0.2	P_2O_5	"
32	"	2	0.1	P_2O_5	"
30	160	1	0.2	P_2O_5	"
29	174	1	0.2	P_2O_5	"
28	180	1	0.4	P_2O_5	"
25-26	184	1	0.7	P_2O_5	"
9'	"	1	0.4	Sublimation	"
27	"	2	0.8	P_2O_5	"
22,23	190	1	0.7	P_2O_5	"
8'	"	1	1.0	Sublimation	"
24	"	2	1.1	P_2O_5	"
18,19	194	1	1.2	P_2O_5	"
7'	"	1	0.9	Sublimation	"
20	"	2	1.4	P_2O_5	"
21	"	3	2.2	P_2O_5	"
15,16	197	1	1.8	P_2O_5	zusammen- sintert
6'	"	1	2.0	Sublimation	"
17	"	2	2.8	P_2O_5	"
12-14	198	5-10 Min.	2.4	P_2O_5	Schmelzpkt.
5'	"	10 Min.	2.5	Sublimation	"
9,10	200	1	2.6	P_2O_5	flüssig
4'	"	1	3.0	Sublimation	"
11	"	2	3.4	P_2O_5	"
8	204	1	3.4	P_2O_5	"
6,7	210	1	3.2	P_2O_5	"

(8) Da bei der Bestimmung dieses Verteilungsquotienten k' das schwere Wasser durch die Destillation in Vakuum vom Anilinchlorhydrat abgetrennt wurde und dabei die D-Atome wegen der fraktionierten Destillation mehr oder weniger in der zurückbleibenden Lösung angereichert werden, muss der so bestimmte Verteilungsquotient k' bis zu einem gewissen Grad grösser als der wahre Verteilungsquotient sein.

Aus dieser Tabelle 1 ersieht man, dass keine regelmässigen Unterschiede zwischen den beiden Reihen der Versuche zu beobachten sind, wo bei dem einen Phosphorpentoxyd und bei dem anderen Sublimation im Hochvakuum als Trocknungsmittel benutzt wurde (vgl. dazu auch Abb. 1). Diese weist vielleicht darauf hin, dass die Reaktion in Lösung, die durch das Auflösen des einen Teils des Anilinchlorhydrats in dem in minimaler Menge zurückgebliebenen Feuchtigkeitwasser entstanden ist, mindestens kein Hauptteil der beobachteten Platzwechselreaktion sein kann. Wählt man nun aus der Tabelle 1 solche Daten aus, deren Erwärmungsdauer gerade eine Stunde beträgt und zeichnet man diese graphisch ein, so erhält man die nebenstehende Abb. 1, wo das nk gegen die Erwärmungstemperatur eingetragen ist.

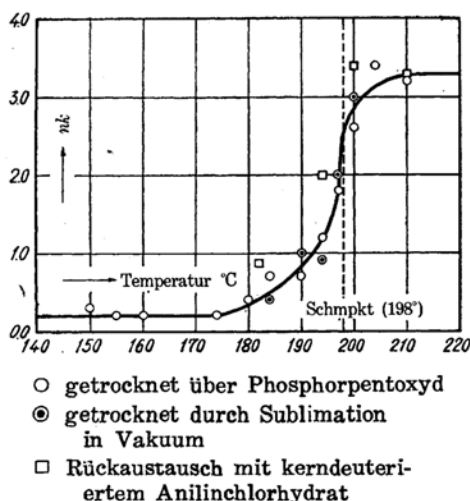


Abb. 1. Das Austauschäquivalent nk des Anilinchlorhydrats in Abhängigkeit von der Erwärmungsdauer.

Da das Austauschäquivalent nk das Produkt aus der statistischen Anzahl n der Kernwasserstoffatome, die sich an dieser Platzwechselreaktion beteiligen, und dem Verteilungsquotient k der D-Atome zwischen diesen und den in Chlorammoniumgruppe enthaltenen H-Atome ausdrückt und dieser letztere Quotient sehr nahe gleich eins angenommen werden darf, kann das nk in erster Annäherung als die statistische Anzahl n selbst angesehen werden. Diese Anzahl nimmt aber, wie Abb. 1 zeigt, bei konstant bleibender Erwärmungsdauer mit steigender Temperatur ziemlich stark zu und ganz nahe beim Schmelzpunkt oder noch genauer oberhalb desselben wird das Austauschgleichgewicht mit $n=3$ erreicht. Obwohl diese drei

H-Atome aus ihrer Anzahl zu beurteilen höchstwahrscheinlich die in *o*-, *o'*- und *p*-Stellung befindlichen drei Kernwasserstoffatome sein müssen, haben wir dies weiter durch einen besonderen Versuch sichergestellt.

Bei diesem Versuch wird nämlich das gewöhnliche Anilinchlorhydrat zuerst durch die längere Erwärmung zusammen mit 10%igem schweren Wasser ganz, d.h. nicht nur in der Ammoniumgruppe sondern auch im Benzolkern bis zum Austauschgleichgewicht deuteriert.⁽⁹⁾ Da aber durch diese Behandlung nur die in *o*-, *o'*- und *p*-Stellung befindlichen Kernwasserstoffatome durch D ersetzt werden,⁽¹⁰⁾ können wir, nachdem die in Ammoniumgruppe eingeführten D-Atome durch den Rückaustausch gegen gewöhnliches Wasser völlig ausgewaschen worden sind, solch ein schweres Anilinchlorhydrat gewinnen, das die D-Atome lediglich in *o*-, *o'*- und *p*-Stellung des Benzolkerns enthält.⁽¹¹⁾ Verfährt man mit diesem kern-

(9) M. Koizumi, dies Bulletin, 14 (1939), 530.

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

(11) Das so hergestellte kerndeuterte Anilinchlorhydrat wird durch die Fällung aus alkoholischer Lösung mittels Äthers gereinigt.

deuterten schweren Anilinchlorhydrat genau so wie oben und lässt das erwärmte schwere Anilinchlorhydrat gegen gewöhnliches Wasser austauschen, so kann man mit Hilfe der Gl. (1) ebenfalls das Austauschäquivalent nk ermitteln. Das so bestimmte nk geben wir in Tabelle 2 wieder.

Tabelle 2. Das unter Benutzung des schweren Anilinchlorhydrats bestimmte Austauschäquivalent nk .

Versuchsnr.	Erwärmungs- temp. °C.	Erwärmungs- dauer in Stdn.	nk	Trocknung	Bemerkung
7	182	1	0.9	P ₂ O ₅	fest
6	194	1	2.0	„	„
5	200	8 Min.	3.3	„	flüssig
3,4	200	1	3.4	„	„
1,2	210	2	3.3	„	„

Da diese Ergebnisse, die in Abb. 1 mit kleinen Vierecken eingezeichnet sind, mindestens oberhalb des Schmelzpunktes, wo das Austauschgleichgewicht eingestellt ist,⁽¹²⁾ gut mit denen übereinstimmen, die unter Verwendung des gewöhnlichen leichten Anilinchlorhydrats durchgeführt worden sind, wird nämlich festgestellt, dass wirklich die in *o*-, *o'*- und *p*-Stellung befindlichen Kernwasserstoffatome sich an dieser Reaktion beteiligen.

Diskussion der Ergebnisse. Über den Mechanismus der vorliegenden Platzwechselreaktion kommen drei Möglichkeiten in Betracht: (1) entweder findet die ganze Reaktion lediglich in der wässrigen Lösung statt, die durch das Auflösen des einen Teils des Anilinchlorhydrats in das Feuchtigkeitswasser entstanden ist, (2) oder die Reaktion findet unterhalb des Schmelzpunktes genau so wie oberhalb des Schmelzpunktes lediglich in der Schmelzphase statt, die unterhalb des Schmelzpunktes wie z.B. an den Ecken bzw. Kanten der Kriställchen in fein disperser Form gebildet wird, (3) oder es handelt sich schliesslich bei der Reaktion oberhalb des Schmelzpunktes um die Reaktion in der flüssigen Phase während unterhalb desselben von der Reaktion in der wahren festen Phase zu reden ist.

Bei dem früher von Harada und Titani⁽¹³⁾ ausgeführten Versuche, wo das Anilinchlorhydrat, das vom schweren Wasser abgetrennt worden war,

(12) Unterhalb des Schmelzpunktes, wo kein Gleichgewicht eingestellt ist, können wir keine strenge Übereinstimmung zwischen den beiden Arten der Versuchsergebnisse erwarten, weil die Geschwindigkeit der beiden Arten der Reaktion gegeneinander mehr oder weniger verschieden sein müssen. Bei den Versuchen mit dem in Ammoniumgruppe D enthaltenden Anilinchlorhydrat werden die D-Atome aus der Ammoniumgruppe in den Benzolkern transportiert, während mit dem kerndeutierten Anilinchlorhydrat gerade das entgegengesetzte der Fall ist. Aber die Geschwindigkeit dieser beiden Arten der Reaktion muss gegeneinander mehr oder weniger verschieden sein. Weiter müssen wir auch die Sachlage in Betracht ziehen, dass das kerndeuterte Anilinchlorhydrat wegen der Einfachheit des Reinigungsprozesses nicht so rein wie das in Ammoniumgruppe D eingeführte Anilinchlorhydrat war (vgl. dafür Fussnote (6) und (11)). Dieser Unterschied der Reinheit der Präparate übt offensichtlich auch gewisse Einflüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus.

(13) loc. cit.

über Chlorcalcium getrocknet wurde, wurde der Gleichgewichtswert des Austauschäquivalents nk ($=3$) durch einstündige Erwärmung schon um etwa vierzig Grad unterhalb des Schmelzpunktes erreicht. Dagegen wird dies bei dem vorliegenden Versuche, wo die Trocknung des vom schweren Wasser abgetrennten Anilinchlorhydrats mittels Phosphorpentoxyd bzw. durch die Sublimation im Hochvakuum durchgeführt wurde, ebenfalls durch einstündige Erwärmung erst ganz nahe beim Schmelzpunkt oder noch wahrscheinlicher erst oberhalb desselben erreicht. Diese Sachlage weist offensichtlich darauf hin, dass die erste der oben angegebenen Möglichkeiten auch nicht ganz ausgeschlossen werden kann, besonders wenn die Trocknung des Präparates nicht ganz einwandfrei ist. Aber mindestens bei dem vorliegenden Versuche, wo das vom Wasser abgetrennte Anilinchlorhydrat so weit wie möglich getrocknet worden war und weiter die Ergebnisse der beiden Reihen der Versuche, wo bei einer davon das Präparat über Phosphorpentoxyd und bei der anderen durch die Sublimation im Hochvakuum möglichst vollständig getrocknet worden war, miteinander sehr gut übereinstimmten, darf wohl geschlossen werden, dass die Reaktion in wässrigen Lösungen kein Hauptteil der beobachteten Reaktion sein dürfte. Wohl aber die zweite Möglichkeit, dass die Reaktion nicht nur oberhalb des Schmelzpunktes sondern auch unterhalb desselben, tatsächlich in der Schmelzphase stattfindet, die beim letzteren Fall wie z.B. an den Ecken bzw. Kanten der Kriställchen in dispersem und folglich nicht mit blossem Auge direkt beobachtbarer Form entsteht. Diese Möglichkeit liegt um so näher, als uns fast unmöglich wäre, eine absolut reine Substanz zu bereiten und gerade unter dem Einfluss dieser minimalen Menge der Verunreinigungen kann die disperse Schmelzphase in der mit blossem Auge fest aussehenden Substanz gebildet werden (Vorschmelzen!). Aber wäre dies wirklich der Fall, so müssen wir unbedingt annehmen, dass die Diffusion in fester Phase des Anilinchlorhydrats genügend schnell verläuft, um die beobachtete ziemlich grosse Geschwindigkeit der Bruttoreaktion befriedigend zu erklären. Aus diesem Grunde möchten wir augenblicklich lieber annehmen, dass die Reaktion unterhalb des Schmelzpunktes mindestens grössten Teils in der wahren festen Phase stattfindet, obwohl um diese Annahme zu bestätigen weitere sorgfältige Versuche ausgeführt werden müssen.

Hinsichtlich der Reaktion oberhalb des Schmelzpunktes ist durchaus möglich, dass es sich fast ausschliesslich um die Reaktion in geschmolzener flüssiger Phase handelt. In der geschmolzenen Phase des Anilinchlorhydrats sind fünf Arten der Moleküle und Ionen denkbar: nämlich $C_6H_5NH_3Cl$, $C_6H_5NH_3^+$, Cl^- , $C_6H_5NH_2$ und HCl . Da aber unter diesen fünf Arten der Moleküle und Ionen Cl^- keine direkte Beziehung zur Deuterierungsreaktion besitzt und weiter die Konzentration von $C_6H_5NH_2$ und HCl als sehr klein angesehen wird,⁽¹⁴⁾ kommen als Reaktionsteilnehmer hauptsächlich die nicht ionisierten Anilinchlorhydratmoleküle $C_6H_5NH_3Cl$ und Aniliniumionen $C_6H_5NH_3^+$ in Betracht. Falls aber diese beiden gerade in dieser Form als Protonakzeptor der Reaktion teilnähmen, würden die D-Atome in jedem Fall in *m*-Stellung eingeführt werden, weil die Chlorammoniumgruppe $-NH_3Cl$ und die Ammoniumgruppe $-NH_3^+$ den Kationoids substituenten immer zur *m*-Stellung diri-

(14) W.J. Kurbatow, *Chem. Zentr.*, 1902, II, 89.

giert⁽¹⁵⁾ und die Deuterierungsreaktion als gerade diese Art der Reaktion aufgefasst werden muss.⁽¹⁶⁾ Um diese Diskrepanz zu vermeiden, müssen wir deshalb annehmen, dass die betreffenden beiden Moleküllarten, mindestens so lange als sie als Protonakzeptor wirken, sich in einem fast dissoziierten Zutsand befinden, wie etwa durch die Formeln ausgedrückt wird:



Mit Hilfe dieser Annahme können die vorliegenden Versuchsergebnisse befriedigend erklärt werden, dass das Anilinchlorhydrat in Schmelzphase in *o*-, *o'*- und *p*-Stellung ziemlich leicht deuteriert wird, weil erstens die neutrale Aminogruppe den Kationoids substituenten immer zur *o*- und *p*-Stellung dirigiert und zweitens diese Kerndeuterierungsreaktion der neutralen Anilinmoleküle $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ im Vergleich mit den Aniliniumionen $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$ viel leichter verläuft.⁽¹⁷⁾

Zum Schluss möchten wir Herrn Prof. T. Titani für seine Anregung zu dieser Arbeit und freundlichen Ratschläge herzlich danken. Der Nippon Gakujutu Sinkōkai (der Japanischen Gesellschaft zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung) und der Hattori Kōkōkai (der Hattori Stiftung) sind wir auch für ihre finanzielle Unterstützung bei der Durchführung der vorliegenden Arbeit zu bestem Dank verpflichtet.

Osaka Teikoku Daigaku Rigaku-bu
Kagaku Kyoshitsu
 (Chemisches Institut der
 wissenschaftlichen Fakultät
 der Kaiserlichen Universität Osaka)
 und
Siomi Rikagaku Kenkyu-sho
 (Siomi Institut für physikalische und
 chemische Forschung.)

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

(16) Vgl. z.B. M. Koizumi, dies Bulletin, 15 (1940), 37.

(17) M. Koizumi, dies Bulletin, 14 (1939), 530.