

Austauschreaktion der Wasserstoffatome im festen Anilinchlorhydrat und seine Derivate. II. *p*-Toluidinchlorhydrat (Auszug).⁽¹⁾

Von Jisaku KURODA und Nobukazu OKAZAKI.

(Eingegangen am 8. September 1941.)

Inhaltsübersicht. Wird das in die Ammoniumgruppe D eingeführte *p*-Toluidinchlorhydrat unterhalb bzw. oberhalb seines Schmelzpunktes erwärmt, so tauschen die in die Ammoniumgruppe eingeführten D-Atome ihre Plätze gegen die der im Benzolkern befindlichen Kernwasserstoffatome aus. Die Anzahl der sich an dieser Austauschreaktion beteiligenden Kernwasserstoffatome ergibt unterhalb des Schmelzpunktes d.h. bei der Reaktion, die in der mit blossen Auge fest aussehenden Phase stattfindet, nur zwei. Dagegen wächst sie plötzlich bis auf vier an, so bald als die Erwärmungstemperatur den Schmelzpunkt überschreitet und das *p*-Toluidinchlorhydrat schmilzt. Dies deutet ohne weiteres darauf hin, dass der Mechanismus der Reaktion, die unterhalb des Schmelzpunktes in der festen Phase vor sich geht, ein ganz anderer ist als bei der Reaktion in der geschmolzenen Phase. Es liegt also die Annahme nahe, dass die erstere Reaktion wirklich in der echten festen Phase stattfindet und die Anzahl sowie die Lage der sich an der Reaktion beteiligenden Kernwasserstoffatome mit der geometrischen Ordnung des Kristallgitters in engem Zusammenhang steht.

Einleitung. Erwärmt man das in die Ammoniumgruppe D eingeführte Anilinchlorhydrat unterhalb bzw. oberhalb seines Schmelzpunktes, so tauschen diese D-Atome ihre Plätze gegen die H-Atome aus, die im Benzolkern befindlich sind. Diese von Harada und Titani⁽²⁾ gefundene eigenartige Platzwechselreaktion der H-Atome des Anilinchlorhydrats wurde von einem von uns und Koizumi⁽³⁾ eingehend untersucht. Dabei kamen wir zu dem Schluss, dass die oberhalb des Schmelzpunktes beobachtete Reaktion zweifellos in der flüssigen Phase vor sich geht. Aber über den Mechanismus der Reaktion, die unterhalb des Schmelzpunktes in der mit blossen Auge fest aussehenden Phase stattfindet, konnten wir bloss aus dem damals erhaltenen Versuchsergebnis keinen sicheren Schluss ziehen, ob es sich wirklich um die Reaktion in der echten festen Phase handelt oder die Reaktion hauptsächlich in der hochdispersen flüssigen Phase stattfindet, die unter dem Einfluss der Verunreinigungen insbesondere an den Kanten bzw. Ecken der Kriställchen entstehen.

Wäre die letztere Reaktion massgebend, so müsste die Anzahl der Kernwasserstoffatome, die sich an der Reaktion beteiligen, immer dieselbe Grösse besitzen, ohne Unterschied ob man die Reaktion unterhalb oder oberhalb des Schmelzpunktes untersucht, weil in diesem Fall der massgebende Mechanismus der Reaktion immer derselbe sein soll. Falls

(1) N. Okazaki und J. Kuroda, *J. Chem. Soc. Japan*, **62** (1941), 57. I. Mittl.: dies Bulletin, **16** (1941), 371.

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

(3) N. Okazaki und M. Koizumi, dies Bulletin, **16** (1941), 371.

dagegen die Reaktion oberhalb des Schmelzpunktes hauptsächlich in der flüssigen Phase vor sich geht während sie unterhalb desselben wirklich in der echten festen Phase stattfindet, ergibt sich die Möglichkeit, dass die oben angegebene Anzahl einen ganz verschiedenen Wert besitzt, je nachdem ob man die Reaktion oberhalb bzw. unterhalb des Schmelzpunktes untersucht. Die vorliegenden Versuche, die unter Verwendung des *p*-Toluidinchlorhydrats ausgeführt wurden, ergaben, dass dies wirklich der Fall ist; die Anzahl der Kernwasserstoffatome des *p*-Toluidinchlorhydrats, die sich an der Reaktion unterhalb des Schmelzpunktes beteiligen, ergibt zwei, während sie plötzlich bis auf vier anwächst, sobald als die Erwärmungstemperatur den Schmelzpunkt überschreitet und das *p*-Toluidinchlorhydrat schmilzt. Dies beweist ohne weiteres, dass der Mechanismus der Reaktion, die unterhalb des Schmelzpunktes in der mit blossen Auge fest aussehenden Phase stattfindet, ganz anders angenommen werden muss als die Reaktion, die oberhalb des Schmelzpunktes in der geschmolzenen Phase stattfindet.

Versuchsmethode und -ergebnisse. Die Versuchsmethode ist genau dieselbe wie die in der letzten Mitteilung beim Versuch mit dem Anilinchlorhydrat benutzt wurde.

Das *p*-Toluidinchlorhydrat wird durch die Vereinigung des reinen *p*-Toluidins mit der reinen Salzsäure hergestellt. Das so hergestellte *p*-Toluidinchlorhydrat wird dann durch die zweimalige Umkristallisation aus Alkohol sowie durch die zweimalige Fällung aus alkoholischer Lösung durch Äther gereinigt. Es schmilzt bei 242° bis 243.5°.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt, wo die Versuchsnr. die zeitliche Reihenfolge der einzelnen Versuche zeigt und das Austauschäquivalent *nk* auf genau dieselbe Weise wie beim Anilinchlorhydrat mit Hilfe des D-Gehaltes des schweren Wassers ermittelt wird (vgl. Gl. (1) in I. Mittl.), das sich mit dem nicht erwärmten sowie erwärmten *p*-Toluidinchlorhydrat im Austauschgleichgewicht befindet. Die Bezeichnung „P₂O₅“ und „Sublimation“ in der zweiten letzten Spalte der Tabelle bedeutet, dass das *p*-Toluidinchlorhydrat vor der Erwärmung resp. über Phosphorpentoxyd bzw. durch die Sublimation im Hochvakuum getrocknet wurde.

Dass das *p*-Toluidinchlorhydrat auch nach der längeren Erwärmung auf hohen Temperaturen nicht so merklich zersetzt wurde, wird aus Tabelle 2 ohne weiteres ersichtlich, wo der Schmelzpunkt sowie die äussere Beschaffenheit einiger Proben des *p*-Toluidinchlorhydrats nach der Beendigung der Versuche wiedergegeben ist (vgl. Tabelle 1).

Zeichnet man die in Tabelle 1 angegebenen Daten graphisch ein, so erhält man Abb. 1, wo die Nummer bei jedem kleinen Kreis die Erwärmungsdauer angibt. Diese Abb. 1 zeigt, dass das Austauschäquivalent *nk*, das in erster Annäherung die statistische Anzahl *n* der Kernwasserstoffatome angibt, die sich an der Platzwechselreaktion beteiligen, mit steigender Temperatur (und bei konstant gehaltener Erwärmungsdauer) allmählich anwächst. Aber es wächst nur bis zu etwa zwei, so lange als die Erwärmungstemperatur unterhalb des Schmelzpunktes bleibt. Überschreitet dagegen die Erwärmungstemperatur den Schmelzpunkt, so wächst der Gleichgewichtswert von *nk* plötzlich bis auf etwa vier.

Tabelle 1. Die Austauschreaktion des *p*-Toluidinchlorhydrats in fester und geschmolzener Phase.

Versuchsnr.	Erwärmungs- temp. °C.	Erwärmungs- dauer in Stdn.	<i>nk</i>	Trocknung	Bemerkung
1-4	ohne Erwärmung		±0.2	P ₂ O ₅	fest
24	110	3.5	0.0	P ₂ O ₅	"
25	140	3.5	0.1	P ₂ O ₅	"
26	170	3.5	0.2	P ₂ O ₅	"
27	184	3.5	0.6	P ₂ O ₅	"
28	200	3.5	0.8	P ₂ O ₅	"
29	200	4	1.5	P ₂ O ₅	"
30	217	3.5	1.8	P ₂ O ₅	"
22	220	7	2.1	Sublimation	"
20	220	14	2.2	Sublimation	"
18	220-222	45	1.9	Sublimation	"
10	222-223	23	2.1	P ₂ O ₅	"
23	223.5	1	1.9	Sublimation	"
21	223.5	3.5	2.1	Sublimation	"
5	233-235	2	1.5	P ₂ O ₅	"
6	233-235	5	2.1	P ₂ O ₅	"
7	233-235	20	2.1	P ₂ O ₅	"
8,9	233-235	50	2.1	P ₂ O ₅	"
31	235	3.5	1.7	P ₂ O ₅	"
10	238-240	20	2.3	P ₂ O ₅	wenig zusammen- gesintert
32	243	3.5	3.1	P ₂ O ₅	Schmelzpkt.
11	246-249	2	2.6	P ₂ O ₅	flüssig
12	246-249	5	3.2	P ₂ O ₅	"
13	246-249	20	4.2	P ₂ O ₅	"
14	246-249	50	4.5	P ₂ O ₅	"
33	248	1/6	2.0	P ₂ O ₅	"
15	249	15	4.2	Sublimation	"
17	250	7	4.5	Sublimation	"
16	250	10	4.4	Sublimation	"

Tabelle 2. Schmelzpunkt und äussere Beschaffenheit des *p*-Toluidinchlorhydrats nach der Beendigung der Versuche.

Versuchsnr.	Erwärmungs- temp. °C.	Erwärmungs- dauer in Stdn.	Schmelzpunkt nach dem Versuch	äussere Beschaffen- heit nach dem Versuch
—	ohne Erwärmung		242-243.5°	farblos
14	246-249	50	—	braun gefärbt und ganz schwach nach Chinon gerochen
15	249	15	240-243° (von 232° ab zusammenge- sintert)	hell bräunlich gefärbt
16	250	10	239.5-241.5°	fast keine Färbung
17	250	7	239.5-242.5°	hell bräunlich gefärbt

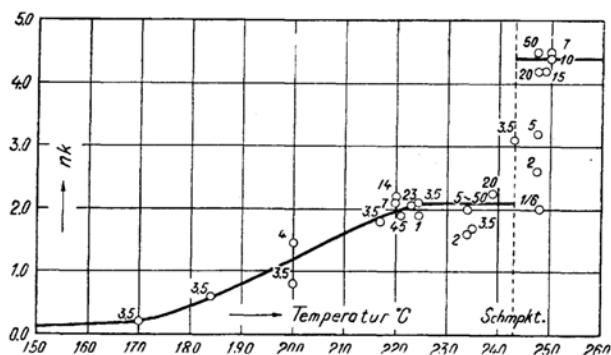


Abb. 1. Das Austauschäquivalent nk des p -Toluidinchlorhydrats in Abhängigkeit von der Erwärmungsdauer und -temperatur.

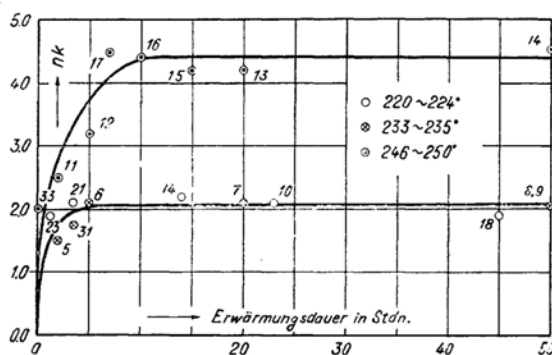


Abb. 2. Das Austauschäquivalent nk des p -Toluidinchlorhydrats in Abhängigkeit von der Erwärmungsdauer unterhalb bzw. oberhalb des Schmelzpunktes.

Diese sprunghafte Zunahme des Gleichgewichtswertes von nk beim Schmelzpunkt kann weiter aus Abb. 2 deutlich ersehen werden, wo der Wert von nk , der dicht unterhalb (bei $220\text{--}224^\circ$ sowie $233\text{--}235^\circ$) sowie oberhalb (bei $246\text{--}250^\circ$) des Schmelzpunktes beobachtet wird, beide in Abhängigkeit von der Erwärmungsdauer eingetragen ist. Obwohl der Wert von nk bei den Temperaturen, die unterhalb des Schmelzpunktes liegen, sogar nach 50 stündiger Erwärmung nur asymptotisch bis zu 2.1 anwächst, wächst er oberhalb des Schmelzpunktes schon nach einigen Stunden Erwärmung bis auf 4.4 an. Dies deutet ohne weiteres darauf hin, dass die Anzahl der Kernwasserstoffatome, die ihre Plätze unterhalb des Schmelzpunktes gegen die in der Ammoniumgruppe befindlichen H-Atome wechseln, nur zwei beträgt, während oberhalb des Schmelzpunktes alle vier H-Atome im Benzolkern sich an der Reaktion beteiligen.

Beim letzten Versuch mit dem Anilinchlorhydrat wird festgestellt, dass die drei in o -, o' - und p -Stellung befindlichen Kernwasserstoffatome ihre Plätze gegen die H-Atome in der Aminogruppe wechseln. Deshalb liegt die Annahme nahe, dass beim vorliegenden Versuch mit dem p -

Toluidinchlorhydrat die zwei Kernwasserstoffatome, die ihre Plätze zuerst d.h. schon unterhalb des Schmelzpunktes gegen die H-Atome in der Aminogruppe wechseln, die dieser Gruppe gegenüber in *o*- und *o'*-Stellung befindlichen beiden H-Atome sind. Sobald aber als das *p*-Toluidinchlorhydrat schmilzt, kommen dazu noch die anderen beiden d.h. in *m*- und *m'*-Stellung befindlichen nicht substituierten Kernwasserstoffatome ins Spiel, die unter dem Einfluss der in *p*-Stellung eingeführten Methylgruppe im Vergleich mit dem unsubstituierten Anilinchlorhydrat reaktionsfähiger werden.

Diskussion der Ergebnisse. Über den Mechanismus der vorliegenden Platzwechselreaktion der H-Atome gibt es, wie darauf schon in I. Mittl. hingewiesen wurde, zwei Möglichkeiten: entweder (1), dass die Reaktion nicht nur oberhalb sondern auch unterhalb des Schmelzpunktes immer in einer flüssigen Phase stattfindet, die unterhalb des Schmelzpunktes unter dem Einfluss der Verunreinigungen in hoch disperser Form gebildet wird, oder (2), dass die oberhalb des Schmelzpunktes beobachtete Reaktion in der flüssigen, während die unterhalb des Schmelzpunktes verlaufende Reaktion wirklich in der echten festen Phase stattfindet. Zwischen diesen beiden Möglichkeiten konnten wir aber beim letzten Versuch mit dem Anilinchlorhydrat keine eindeutige Entscheidung treffen, obwohl die letztere Möglichkeit wahrscheinlicher ist als die erstere.

Da aber beim vorliegenden Versuch festgestellt wurde, dass die Anzahl der Kernwasserstoffatome des *p*-Toluidinchlorhydrats, die sich an der Reaktion unterhalb des Schmelzpunktes beteiligen, einen ganz anderen Wert besitzt als oberhalb des Schmelzpunktes, darf wohl geschlossen werden, dass auch der Mechanismus der Reaktion in den beiden Fällen d.h. unterhalb und oberhalb des Schmelzpunktes voneinander ganz anders sein muss; die Reaktion, die unterhalb des Schmelzpunktes beobachtet wird, findet wirklich in der echten festen Phase statt, während die andere oberhalb desselben in der flüssigen Phase verläuft. Beim ersteren Fall können wir den Reaktionsmechanismus etwa so annehmen, dass die Kernwasserstoffatome durch die immer heftiger werdende thermische Schwingung so weit gelockert sind, bis schliesslich ihre Plätze gegen die ebenfalls gelockerten H-Atome in der Aminogruppe des eigenen bzw. der benachbarten Moleküle ausgetauscht werden. Dabei ist durchaus möglich, dass der intermolekulare Austausch der H-Atome durch die zugleich heftig werdende thermische Schwingung der einzelnen Moleküle bei weitem erleichtert wird. Für die Annahme, dass zu dieser Austauschreaktion nicht nur die Kernwasserstoffatome sondern auch die H-Atome in der Aminogruppe thermisch gelockert werden, spricht u.a. die experimentell gefundene Tatsache, dass der Zersetzungsdruck des Anilin- bzw. Toluidinchlorhydrats gerade beim Temperaturgebiet stark erhöht wird, wo die in Rede kommende Austauschreaktion merklich stattzufinden beginnt. Bei der Austauschreaktion im festen Zustand müssen wir weiter annehmen, dass die Anzahl und die Lage der sich an der Reaktion beteiligenden Kernwasserstoffatome hauptsächlich durch die geometrische Ordnung des Kristallgitters der betreffenden organischen Verbindungen bestimmt wird, weil sonst die beim vorliegenden Versuch festgestellte Tatsache kaum zu erklären ist, dass diese Anzahl des *p*-Toluidinchlorhydrats im

festen Zustand einen ganz anderen Wert besitzt als die Reaktion im geschmolzenen Zustand. Bei der Reaktion im geschmolzenen bzw. flüssigen Zustand, wo der Ordnungszustand des Kristallgitters ganz und gar verloren geht, wirkt für die Anzahl und die Lage der sich an der Reaktion beteiligenden Kernwasserstoffatome nur die Reaktionsfähigkeit der einzelnen H-Atome massgebend. So werden z.B. beim *p*-Toluidinchlorhydrat nicht nur die in *o*- und *o'*-Stellung befindlichen zwei H-Atome sondern auch die in *m*- und *m'*-Stellung befindlichen zwei H-Atome unter dem Einfluss der in *p*-Stellung befindlichen Methylgruppe in die Reaktion eingeführt. Dabei ist denkbar, dass die Reaktion oberhalb des Schmelzpunktes fast ausschliesslich intermolekular stattfindet, d.h. dass die Kernwasserstoffatome eines Moleküls gegen die H-Atome der Aminogruppe eines anderen Moleküls ausgetauscht werden, während bei der Reaktion, die unterhalb des Schmelzpunktes in der festen Phase stattfindet, ein Teil der Reaktion auch intramolekular stattfinden kann. So können z.B. das in *p*-Stellung befindliche Kernwasserstoffatome (des Anilinchlorhydrats) gegen das H-Atome der Aminogruppe des anderen benachbarten Moleküls, während die in *o*-Stellung befindlichen H-Atome gegen die H-Atome der Aminogruppe des eigenen Moleküls ausgetauscht werden.

Zum Schluss möchten wir Herrn Prof. T. Titani für seine freundlichen Ratschläge und seine Hilfe bei der vorliegenden Arbeit unseren herzlichsten Dank aussprechen. Der Nippon Gakujutsu-Shinkohkai (der Japanischen Gesellschaft für die Förderung der wissenschaftlichen Arbeit) sowie der Hattori Hohkohkai (der Hattori-Stiftung) für ihre finanzielle Unterstützung sind wir zu bestem Dank verpflichtet.

Osaka Teikoku Daigaku
Rigaku-bu Kagaku-Kyoshitsu
(Chemisches Institut der
wissenschaftlichen Fakultät der
Kaiserlichen Universität Osaka).
