

## Austauschreaktion der Kernwasserstoffatome des Phenols. I. Austauschreaktion in alkalischer Lösung.

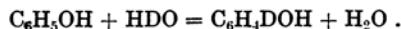
Von Masao KOIZUMI und Toshizo TITANI.

(Eingegangen am 29. November 1938.)

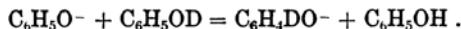
**Inhaltsübersicht.** Die Austauschreaktion des Phenols in der mit Alkali versetzten verdünnten schwerwässrigen Lösung kommt zur Untersuchung. Dabei wird der Versuch mit Hilfe der früher beim Versuch mit Nitrophenol entwickelten Methode nach der quantitativen Seite hin ausgeführt, indem die mittlere Geschwindigkeitskonstante  $\bar{k}$  der Austauschreaktion der drei Kernwasserstoffatome des Phenolmoleküle bei verschiedenen Temperaturen zwischen 89° und 120°C. bestimmt wird. Die gefundenen Werte von  $\bar{k}$  werden durch den Ausdruck wiedergegeben:

$$\log \bar{k} = (8.7 \pm 0.5) - \frac{24,800 \pm 800}{2.3 RT} \text{ (Mol/Liter)}^{-1} \text{ (Sek.)}^{-1}.$$

Diese Konstante  $\bar{k}$  entspricht aber der stöchiometrischen Gl.:



Dagegen findet die wirkliche Reaktion zwischen Phenolationen und neutralen Phenolmolekülen statt, wie etwa das folgende Schema zeigt:



Die Geschwindigkeitskonstante  $\bar{k}_o$  für diese letzte Reaktion wird somit in der ersten Annäherung durch den Ausdruck wiedergegeben:

$$\bar{k}_o = 10^{10.8} e^{-\frac{24,800}{RT}} \text{ (Mol/Liter)}^{-1} \text{ (Sek.)}^{-1}.$$

Die Reaktion dürfte deshalb als die normal verlaufende bimolekulare Reaktion aufgefasst werden können.

**Einleitung.** Die Austauschreaktion der Kernwasserstoffatome des Phenols in ziemlich konzentrierten alkalischen Lösungen wurde von Ingold und seinen Mitarbeitern<sup>(1)</sup> untersucht. Dabei kamen sie zu dem Schluss, obwohl ihre Versuchsmethode vielmehr qualitativer Natur war, dass die Reaktion zwischen Phenolationen und neutralen Phenolmolekülen verläuft. Denselben Schluss erhielten wir auch beim Austauschversuch mit drei isomerischen Arten der Nitrophenole in verdünnten alkalischen Lösungen.<sup>(2)</sup> Die dabei benutzte Versuchsmethode lässt uns aber den

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

(2) M. Koizumi und T. Titani, dies Bulletin, **13** (1938), 318, 595, 631.

Reaktionsverlauf nicht nur von der qualitativen Seite sondern auch nach der quantitativen Seite hin verfolgen: sie lässt die Geschwindigkeitskonstante und folglich die Aktivierungsenergie der Reaktion ziemlich genau ermitteln. Wir haben deshalb unter Benutzung dieser Methode die Austauschreaktion des Phenols in saurer sowie in alkalischer Lösung untersucht. Der letztere Versuch, um welchen es sich in der vorliegenden I. Mitteilung handelt, interessiert uns in so fern, als wir dessen Ergebnisse, insbesonders die Aktivierungsenergie der Reaktion, mit der für die Nitrophenole<sup>(3)</sup> vergleichen können.

**Versuche.** Die Experimentalmethode ist im grossen und ganzen dieselbe wie die beim letzten Versuch mit Nitrophenole benutzte. Etwa 2 g. Phenol wird zusammen mit ca 1 g. KOH-alkalischen verdünnten schweren Wassers (beide Mengen sind genau gemessen!) in einem zugeschmolzenen und gut evakuierten Glasrohr bis auf eine bestimmte Temperatur während einer bestimmten Versuchsdauer erwärmt. Der D-Gehalt des dazu benutzten schweren Wassers ist ca 4% und die Alkali-konzentration beträgt immer ziemlich genau 1 N. Nach der Erwärmung wird das schwere Wasser durch die zweimal nacheinander folgend ausgeführte Destillation im Vakuum von Phenol abgetrennt. Da aber das so abgeschiedene Wasser noch eine ziemlich beträchtliche Menge von Phenol enthält, wird das Wasser zusammen mit einer Menge von gut getrocknetem Äther kräftig geschüttelt und der dabei im Wasser um ein wenig gelöste Äther durch die weitere Behandlung mit Pumpenöl beseitigt.<sup>(4)</sup> Das auf diese Weise vom Phenol vollständig befreite Wasser wird dann nach der üblichen Methode gründlich gereinigt und dessen D-Gehalt schwebemetricisch bestimmt. Bezeichnet man den so ermittelten D-Gehalt des schweren Wassers vor und nach dem Experiment resp. mit  $D_a$  und  $D_e$ , dann wird das Austauschäquivalent  $n\alpha$  des Phenols mittels der Gl.(1) ohne weiteres errechnet:

$$n\alpha = \frac{2(D_a - D_e)}{D_e} \frac{M_w}{M_{ph}} \quad (1).$$

In dieser Gl.(1) bedeutet  $M_w$  und  $M_{ph}$  resp. die Molzahl des zum Versuch verwendeten schweren Wassers und des Phenols und das Austauschäquivalent  $n\alpha$  wird durch die Gl.(2) definiert:

$$n\alpha = \sum n_i \alpha_i \quad (2),$$

(3) Ein Teil der Arbeit, der sich hauptsächlich um die Aktivierungsenergie handelt, ist noch nicht veröffentlicht.

(4) Vgl. z.B. M. Harada und T. Titani, dies Bulletin, 11 (1936), 468.

Tabelle 1. Versuchsergebnisse.

Versuchs-nr.	Versuchs-dauer $t$ in Stdn.	$M_w$	$M_{ph}$	$D_a - D_e$ in $\gamma$	$D_e$ in $\gamma$	$n\alpha$
Versuchstemperatur = 88.5–89.0°C.						
24	8.5	0.0553	0.0218	1157	3112	1.89
25	12.5	0.0552	0.0216	1352	2917	2.38
26	18.0	0.0554	0.0218	1491	2778	2.74
Versuchstemperatur = 100.0°C.						
1	0.0	0.0553	0.0216	768	3249	1.21
8	0.0	0.0537	0.0216	871	3453	1.25
28	0.0	0.0549	0.0217	900	3421	1.26
29	0.0	0.0550	0.0212	858	3463	1.28
30	0.0	0.0553	0.0219	875	3446	1.28
17	4.5	0.0556	0.0217	1306	3025	2.21
16	6.0	0.0555	0.0216	1392	2939	2.43
2	6.0	0.0553	0.0216	1316	2701	2.49
7	8.0	0.0553	0.0216	1522	2802	2.78
6	15.0	0.0555	0.0219	1755	2569	3.46
5	25.5	0.0557	0.0218	1867	2457	3.89
3	45.0	0.0551	0.0219	1740	2277	3.85
4	48.0	0.0555	0.0217	1876	2448	3.92
Versuchstemperatur = 111.0–111.5°C.						
20	2.33	0.0552	0.0219	1420	2911	2.46
21	4.0	0.0555	0.0217	1637	2694	3.11
27	5.0	0.0551	0.0215	1698	2592	3.38
9	6.0	0.0557	0.0218	1720	2604	3.37
12	8.83	0.0555	0.0218	1890	2434	3.95
11	14.2	0.0555	0.0218	1873	2451	3.89
10	23.0	0.0554	0.0216	1870	2454	3.92
Versuchstemperatur = 122.0–122.5°C.						
19	1.2	0.0554	0.0218	1542	2789	2.81
18	1.7	0.0552	0.0218	1658	2673	3.14
14	3.0	0.0552	0.0219	1838	2486	3.73
15	6.0	0.0549	0.0217	1889	2442	3.91
13	9.0	0.0550	0.0218	1919	2405	4.03
22	10.0	0.0551	0.0220	1912	2419	3.96

wo  $n_i$  die Anzahl und  $a_i$  den Verteilungsquotienten der austauschbaren Arten der H-Atome bedeutet und die Summation für alle austauschbaren Arten der H-Atome in einem Molekül ausgeführt wird. Die auf diese Weise bei verschiedenen Versuchstemperaturen und Versuchsdauern gemessenen Werte vom Austauschäquivalent des Phenols sind in Tabelle 1 zusammengestellt, wo die Versuchsnr. in der ersten Spalte die zeitliche Reihenfolge der einzelnen Versuche zeigt und der D-Gehalt des schweren Wassers  $D_a$  und  $D_e$  durch den Dichteüberschuss gewöhnlichem Wasser gegenüber angegeben wird.

Dieselben Resultate geben wir auch in Abb. 1 graphisch wieder, wo das gefundene Austauschäquivalent  $na$  gegen die Versuchsdauer  $t$  eingezeichnet wird. Das Austauschäquivalent  $(na)_0$  unmittelbar nach dem Beginn des Versuches, d.h. bei  $t = 0$ , besitzt, gemeinsam für alle vier Versuchstemperaturen, immer denselben Wert, nämlich 1.26. Dann

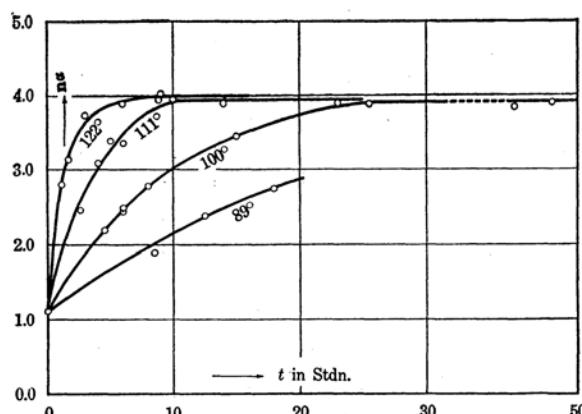


Abb. 1. Abhängigkeit des Austauschäquivalents  $na$  von der Versuchsdauer  $t$ .

wächst  $na$  mit zunehmender Versuchsdauer allmählich an, bis schliesslich, nach genügend langer Zeit, ein Grenzwert  $(na)_\infty$  erreicht wird. Dieser Verlauf der  $na-t$ -Kurve weist aber ohne weiteres darauf hin, dass das Hydroxylwasserstoffatom des Phenols sehr schnell, fast momentan, gegen die des Wassers ausgetauscht und dann einige Kernwasserstoffatome langsam, aber mit wohl bestimmbarer Geschwindigkeit, ausgetauscht werden. Was die sich an dieser Austauschreaktion beteiligenden Kernwasserstoffatome anbetrifft, so ist, aus dem anderen chemischen Verhalten des Phenols zu urteilen, ziemlich sicher, dass es sich um die in *o*-, *o'*- und *p*-Stellung befindlichen drei H-Atome handelt. Wir können deshalb mit Hilfe der gefundenen Werte von  $(na)_0$  und  $(na)_\infty$  den Ver-

teilungsquotienten (V.Q.) des Hydroxylwasserstoffs und Kernwasserstoffs des Phenols errechnen. Zunächst muss das anfängliche Austauschäquivalent ( $na_0$ ) den V.Q. des Hydroxylwasserstoffs ausdrücken, weil das Phenolmolekül nur ein solches Atom enthält. Aber der im vorliegenden Versuch gefundene Wert von ( $na_0$ ) (= 1.26) ist deutlich grösser als der früher von uns bestimmte V.Q. der Phenolhydroxylgruppe, nämlich 1.07.<sup>(5)</sup> Diesen Unterschied können wir auf die Verschiedenheit des Abtrennungsprozesses von Wasser aus der Lösung zurückführen. Beim früheren Versuch, dessen Hauptzweck die Bestimmung des Verteilungsquotienten war, trennten wir das Wasser vom Phenol dadurch ab, dass wir das letztere mittels Kohlenstofftetrachlorids aus der Lösung abzogen. Dagegen führten wir beim vorliegenden Versuch die Abtrennung durch die blosse Destillation im Vakuum aus. Deshalb liegt bei diesem letzteren Fall die Möglichkeit sehr nahe, dass die Verteilung der D-Atome wegen der Verschiebung des Austauschgleichgewichts während des Destillationsprozesses günstig für den Hydroxylwasserstoff des Phenols verschoben wird. Wir haben vielmehr mit dem hier gefundenen Wert von ( $na_0$ ) (= 1.26) dem „scheinbaren“ Verteilungsquotienten des Hydroxylwasserstoffatoms zu tun. Aber in jedem Fall darf man, aus den folgenden Gründen, die Differenz  $na - (na_0)$  als das wahre Austauschäquivalent des Kernwasserstoffs des Phenols ansehen. Denn erstens erhielten wir für ( $na_0$ ) immer einen wiederholbaren Wert (= 1.26), obwohl dies vom wahren V.Q. verschieden ist (vgl. Tabelle 1 bei 100.0°C.) und zweitens kann die Verschiebung des Austauschgleichgewichts des Kernwasserstoffs während des Destillationsprozesses bei der Abtrennung (die höchstens eine Stunde dauert) wegen der Kleinheit der Austauschgeschwindigkeit wohl ausser Acht gelassen werden. Nimmt man deshalb an, wie schon oben erwähnt, dass die sich an der Austauschreaktion beteiligenden Kernwasserstoffatome die in *o*-, *o'*- und *p*-Stellung befindlichen drei H-Atome sind, dann können wir den V.Q. dieser H-Atome mittels der Gl.(3) ohne weiteres errechnen:

$$V.Q. = \frac{(na)_0 - 1.26}{3} \quad (3).$$

Der so berechnete Wert von V.Q. stimmt, wie die letzte Spalte der Tabelle 2 zeigt, mit dem für unsubstituiertes Benzol gefundene V.Q., der nach Koyano<sup>(6)</sup> bei 100°C. 0.93 beträgt, hinreichend gut überein, obwohl wir zwischen beiden Werten einen untrüglichen Unterschied finden können. Dieselbe Neigung, dass der V.Q. von Phenole um ein wenig kleiner als

(5) M. Harada und T. Titani, dies Bulletin, **11** (1936), 465.

(6) T. Koyano, *J. Chem. Soc. Japan*, **57** (1936), 929.

der des unsubstituierten Benzols ist, wurde auch von Geib<sup>(7)</sup> und Münzberg<sup>(8)</sup> bei ihren Arbeiten mit Polyphenole gefunden. Wir ersehen weiter aus dieser Tabelle 2, dass der Wert von  $(n\alpha)_{\infty}$  und folglich der V.Q. der Kernwasserstoffe bis zu einem gewissen Grad von der Temperatur abhängt.

Tabelle 2. Verteilungsquotient der Kernwasserstoffatome des Phenols.

Versuchs-Temperatur °C.	$(n\alpha)_{\infty}$	$(n\alpha)_{\infty} - 1.26$	$V. Q. = \frac{(n\alpha)_{\infty} - 1.26}{3}$
89	3.90 <sup>(9)</sup>	2.64	0.88
100	3.92	2.66	0.89
111	3.94	2.68	0.89
122	3.98	2.72	0.91

**Geschwindigkeitskonstante und Aktivierungsenergie.** Wenn wir die Austauschreaktion des Phenols in wässriger Lösung als die reversible bimolekulare Reaktion zwischen Phenol und Wasser auffassen, können wir die mittlere Geschwindigkeitskonstante  $\bar{k}$  für die (stöchiometrische) Reaktion (4) graphisch ermitteln:



Die Bestimmungsmethode beruht auf genau demselben Prinzip wie das beim früheren Versuch mit Nitrophenole benutzte. Wir bedienen uns nämlich der folgenden Beziehungen zwischen der Geschwindigkeitskonstante  $\bar{k}$ , dem Austauschäquivalent  $n\alpha$  und der Versuchsdauer  $t$ :<sup>(10)</sup>

(7) K. H. Geib, *Z. physik. Chem.*, A, **180** (1937), 211.

(8) F. K. Münzberg, *Z. physik. Chem.*, B, **33** (1936), 23, 39.

(9) Dieser Wert wurde, aus dem Bedürfnis der weiteren Berechnung, mit Hilfe der Daten bei den anderen Temperaturen extrapoliert ermittelt.

(10) Vgl. Gl. (15) und (16) in der zweiten Arbeit von Fussnote 2. Beim vorliegenden Fall wird in dieser letzteren Gl. (16)  $n_2 + \frac{\alpha_1}{\alpha_2} n_1 = 4.2$ ,  $\frac{2}{\alpha_2} = 2.2$ ,  $n\alpha - n_1\alpha_1 = n\alpha - 1.26$ ,  $n_2\alpha_2 = (n\alpha)_{\infty} - 1.26$  und  $n_1\alpha_1 = 1.07$  gesetzt, weil die Austauschreaktion des Hydroxylwasserstoffatoms als die „erste“ und die der Kernwasserstoffatome als die „zweite“ Stufe der Reaktion aufgefasst werden kann. Der Grund dafür, dass für den Ausdruck  $(n\alpha - n_1\alpha_1)$ ,  $n_1\alpha_1 = 1.26$  dagegen für  $(n_1\alpha_1)$  allein  $n_1\alpha_1 = 1.07$  gesetzt wird, liegt darin, dass der Ausdruck  $(n\alpha - n_1\alpha_1)$  bzw.  $(n_1\alpha_1)$  resp. als Ganzes bzw. als sich selbst das „wahre“ Austauschäquivalent des Kernwasserstoffs bzw. Hydroxylwasserstoffs ausdrücken muss (vgl. dazu die Diskussion bei Gl. (3)).

$$-X \log Y = \frac{\bar{k}}{2.303} t \quad (5),$$

wo

$$X = \frac{V}{4.2M_{ph} + 2.2M_w} \quad \text{und} \quad Y = \frac{1 - \frac{n\alpha - 1.26}{(n\alpha)_\infty - 1.26}}{1 + \frac{n\alpha - 1.26}{\frac{2M_w}{M_{ph}} + 1.07}} \quad (6).$$

Das (in Liter gemessene) Volumen der Lösung  $V$ , wird mit Hilfe des in Tabelle 3 angegebenen spezifischen Volumens der Lösung bei in Rede stehender Temperatur berechnet. Dieses letztere wurde aber direkt pyknometrisch bestimmt.

Tabelle 3. Spezifisches Volumen der Lösung.

Temperatur °C.	89	100	111	122
Spez. Volumen in c.c.	0.9879	0.9980	1.0077	1.0170

Tabelle 4. Geschwindigkeitskonstante bei verschiedenen Temperaturen.

Versuchs-temperatur °C.	Versuchs-dauer $t$ in Stdn.	$-X \log Y$	$\bar{k}/2.303$	$\log(\bar{k}/2.303)$	$1/T$
89	8.5	0.00103	0.000116 ~ 0.000118	-3.936	0.002762
	12.5	0.00145		~ -3.928	
	18.0	0.00209			
100	4.5	0.00119	0.000264 ~ 0.000270	-3.578	0.002681
	6.0	0.00154		~ -3.569	
	8.0	0.00217			
	15.0				
111	2.33	0.00159	0.00070 ~ 0.00074	-3.155	0.002604
	4.0	0.00294		~ -3.131	
	5.0	0.00385			
	6.0	0.00382			
122	1.17	0.00222	0.00178 ~ 0.00183	-2.750	0.002532
	1.67	0.00298		~ -2.737	
	3.0	0.00561			

Die unter Benutzung dieser Werte des spezifischen Volumens sowie der des bei verschiedenen Versuchsdauern gefundenen Austauschäquivalents  $na$  mittels Gl.(6) berechneten Werte von  $(-X \log Y)$  geben wir in der dritten Spalte der Tabelle 4 wieder.<sup>(11)</sup>

Zeichnet man die berechneten Werte von  $(-X \log Y)$  gegen die Versuchsdauer  $t$ , so erhält man für jede bestimmte Versuchstemperatur, wie Gl.(5) fordert, eine gute gerade Linie in Abb. 2 und aus der Neigung dieser Linie gegen die  $t$ -Achse wird die Geschwindigkeitskonstante  $\bar{k}/2.303$  graphisch ermittelt. Die so gefundenen Werte von  $\bar{k}/2.303$  geben wir in der vierten Spalte der Tabelle 4 wieder.

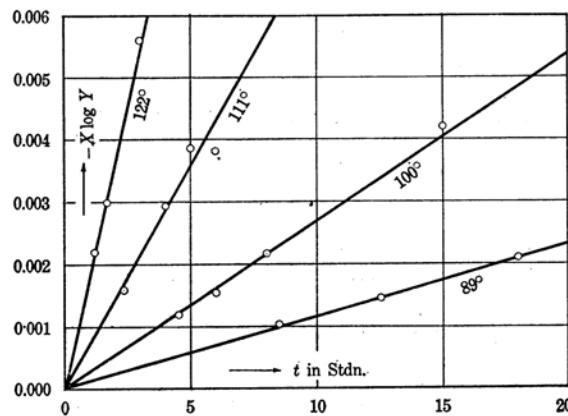


Abb. 2. Graphische Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante  $\bar{k}$ .

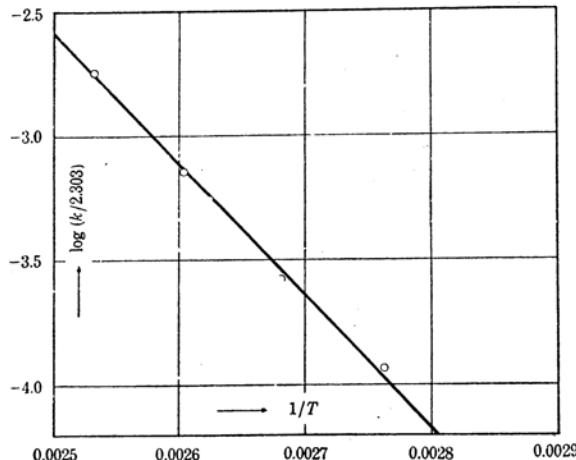


Abb. 3. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante  $\bar{k}$  von der absoluten Temperatur  $T$ .

(11) Die Daten von sehr langer Versuchsdauer wurden nicht benutzt.

Da wir auf diese Weise die Geschwindigkeitskonstante  $\bar{k}$  bei vier verschiedenen Temperaturen bestimmt haben, können wir die Aktivierungsenergie der Reaktion nach der üblichen Methode ohne weiteres bestimmen. In der nebenstehenden Abb. 3 zeichnen wir die aus Tabelle 4 entnommenen Werte von  $\log(\bar{k}/2.303)$  gegen die ebenfalls in Tabelle 4 angegebenen reziproken Werte der absoluten Temperatur  $1/T$  ein. Die dadurch gewonnene gerade Linie können wir durch den Ausdruck:

$$\log(\bar{k}/2.303) = (11.0 \pm 0.5) - \frac{24,800 \pm 800}{4.574 T} (\text{Mol/Liter})^{-1} (\text{Stunde})^{-1} \quad (7),$$

$$\text{bzw. } \bar{k} = 10^{8.7 \pm 0.5} e^{-\frac{24,800 \pm 800}{RT}} (\text{Mol/Liter})^{-1} (\text{Sekunde})^{-1} \quad (8)$$

wiedergeben.

Die so ermittelte Konstante  $\bar{k}$  ist aber, wie aus der Ableitung der Gl.(5) und (6) ohne weiteres ersichtlich ist,<sup>(12)</sup> für die schon oben angegebene stöchiometrische Reaktion (4) einzusetzen, so dass diese Konstante  $\bar{k}$  durch Gl.(9) definiert wird:

$$-\frac{d[[\text{HDO}]]}{dt} = k [[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]] [[\text{HDO}]] \quad (9),$$

wo  $[[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]]$  und  $[[\text{HDO}]]$  resp. die gesamte (analytische) Konzentration des Phenols bzw. schweren Wassers bedeutet. Dagegen muss die wirkliche Reaktion, wie schon oben in der Einleitung erwähnt wurde, zwischen Phenolationen und neutralen Phenolmolekülen, etwa nach dem folgenden Schema, verlaufen:



und somit wird die Geschwindigkeitskonstante  $\bar{k}_o$  für diese grundlegende Reaktion (10) durch Gl.(11) bestimmt:

$$-\frac{d[\text{C}_6\text{H}_5\text{OD}]}{dt} = \bar{k}_o [\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-] [\text{C}_6\text{H}_5\text{OD}] \quad (11),$$

wo  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-]$  und  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{OD}]$  resp. die wirkliche Konzentration von Phenolationen und schweren Phenolmolekülen bedeutet. Da aber die Austauschreaktion der Hydroxylwasserstoffatome sehr schnell stattfindet und folglich die beiden schweren Molekülarten HDO und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OD}$  sich immer im Gleichgewicht befinden müssen, darf man die beiden Geschwindigkeiten (9) und (11) praktisch gleich setzen. So wird:

---

(12) Vgl. dazu die Arbeit: M. Koizumi und T. Titani, dies Bulletin, **13** (1938), 595.

$$\bar{k}_o = \bar{k} \frac{[[C_6H_5OH]] [[HDO]]}{[C_6H_5O^-] [C_6H_5OD]} = \bar{k} \frac{2 [[C_6H_5OH]] [[H_2O]]}{[C_6H_5O^-] [C_6H_5OH]} \quad (12).$$

Aber weil in der ersten Annäherung  $[C_6H_5OH] = [[C_6H_5OH]] - [C_6H_5O^-]$  und  $[C_6H_5O^-] = [[KOH]]$  gesetzt werden kann, folgt ohne weiteres, dass

$$\bar{k}_o = 10^{2.1} \bar{k} \quad (13)$$

ist und mit Hilfe dieser Beziehung (13) und der schon oben angegebenen Gl.(8) erhält man für die Geschwindigkeitskonstante  $\bar{k}_o$  der grundlegenden Reaktion (10) den Ausdruck:

$$\bar{k}_o = 10^{10.8} e^{-\frac{24,800}{RT}} \quad (14).$$

Der Stossfaktor ( $= 10^{10.8}$ ) für die vorliegende Reaktion (10) ist also von fast derselben Größenordnung wie der für die von Geib<sup>(7)</sup> untersuchte Austauschreaktion von Resorcin in saurer Lösung. Deshalb liegt die Annahme nahe, dass die hier untersuchte Reaktion von Phenol in alkalischer Lösung ebenso wie die Reaktion von Resorcin in saurer Lösung, als die normal verlaufende bimolekulare Reaktion in Lösung aufgefasst werden darf. Dagegen ist die gefundene Aktivierungsenergie ( $= 24,800$  cal.) der vorliegenden Reaktion (4) bzw. (10) um etwa 4.3 Kcal. grösser als die der Austauschreaktion von Resorcin in saurer Lösung. Aber weil nach Geib die Aktivierungsenergie derselben Reaktion in alkalischer sowie neutraler Lösung etwa ebenso hoch wie in saurer ist, liegt die Vermutung nahe, dass die Aktivierungsenergie der Austauschreaktion der Wasserstoffatome im Benzolkern sich mit der Zunahme der im Kern eingeführten Anzahl der Hydroxylgruppen allmählich vermindert. Über den Mechanismus der Reaktion soll später, erst nach der Beendigung der nächsten Versuche in saurer Lösung diskutiert werden.

Zum Schluss möchten wir der Nippon-Gakujutzu-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 zu Osaka.*

---