

141. Kinetik der Hydrolyse von Benzalanilin II: Die pH-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit in ungepufferten Lösungen und die Rolle der Aminoalkohol-Zwischenstufe

von A. V. Willi.

(2. V. 56.)

In einer früheren Arbeit¹⁾ wurde über die Hydrolysegeschwindigkeiten von Benzalanilin und einigen para-substituierten Derivaten in 50-proz. wässrigem Methanol berichtet. Die Messungen waren im wesentlichen in Acetatpuffern durchgeführt worden²⁾, und die Geschwindigkeitskonstanten pseudo-1. Ordnung (in Bezug auf Benzalanilin) genügten formal der Gleichung 1 für spezielle und allgemeine Säurekatalyse:

$$k = k_H [H^+] + k_{HA} [HA]. \quad (1)$$

Die Einführung von Substituenten in die aromatischen Ringe änderte die Werte für k_H und k_{HA} verhältnismässig wenig (mit Ausnahme von $-NH(CH_3)_2^+$), und die *Hammitt*-Beziehung war sehr schlecht erfüllt³⁾.

Da Gleichung 1 nur innerhalb gewisser Grenzen von $[H^+]$ und von $[HA]$ gültig war, wiesen die Autoren auf die Vorläufigkeit dieser Methode der Behandlung der experimentellen Daten hin. Weiterhin bestand auch in ungepufferten Lösungen keine Proportionalität zwischen k und $[H^+]$. Man konnte also nicht zu einer befriedigenden Deutung von Kinetik und Mechanismus der Benzalanilin-Hydrolyse gelangen, ohne die Ursachen für die beobachteten Abweichungen zu kennen.

Bei den Experimenten mit ungepufferten Lösungen fanden die spektrophotometrische Verfolgung der Reaktion und die pH-Messung an der Glaselektrode im gleichen Gefäss statt. Die Apparatur ist an anderer Stelle ausführlich beschrieben¹⁾. Es wurden „pcH“-Werte⁴⁾ bei konstanter Ionenstärke (0,110-n. KCl) unter Vermeidung von Flüssigkeitspotentialen gemessen. Am Beispiel der Diazoessigesters-Zersetzung war die Methode geprüft worden⁵⁾, dabei hatte sich eine

¹⁾ A. V. Willi & R. E. Robertson, *Canad. J. Chemistry* **31**, 361 (1953).

²⁾ Die Bemerkung in der vorhergehenden Veröffentlichung, dass die unkatalysierte und die basenkatalysierte Reaktion vernachlässigbar seien (k höchstens 10^{-4} [min^{-1}] bei $\text{pH} = 11$), ist so zu verstehen, dass diese bei den Messungen in Acetatpuffern nicht interferieren.

³⁾ H. H. Jaffé, *Chem. Revs.* **53**, 208—209 (1953), Reaktionen Nr. 128, 129, 148 und 149.

⁴⁾ R. G. Bates & G. Schwarzenbach, *Helv.* **37**, 1069 (1954).

⁵⁾ A. V. Willi & R. E. Robertson, *Canad. J. Chemistry* **31**, 493 (1953).

sehr gute Proportionalität zwischen k und $[H^+]$ im ganzen untersuchten pH-Bereich von 2,0–5,2 ergeben.

Daraufhin wurden die Messungen an der Hydrolyse von Benzalanilin und einigen Derivaten in ungepufferten Lösungen bei 20° fortgesetzt. Die dabei erhaltenen Resultate (Tab. 1–3) bilden die experimentelle Grundlage dieser Arbeit⁶⁾.

Tabelle 1.

Geschwindigkeitskonstanten pseudo-1. Ordnung ($k = [\ln(B_0/B)]/t$) für die Hydrolyse von Benzalanilin in Methanol-Wasser 50:50, mit 0,110-n. KCl bei 20,0°.

$[H^+]$ [mole/l]	k gemessen [sek ⁻¹]	k berechnet [sek ⁻¹]	$k/[H^+]$ [sek ⁻¹ ·mole ⁻¹]
$1,32 \cdot 10^{-5}$	$2,41 \cdot 10^{-2}$	$2,41 \cdot 10^{-2*}$	$1,83 \cdot 10^{+3}$
$8,13 \cdot 10^{-6}$	$1,71 \cdot 10^{-2}$	$1,73 \cdot 10^{-2}$	$2,10 \cdot 10^{+3}$
$4,17 \cdot 10^{-6}$	$1,22 \cdot 10^{-2}$	$1,19 \cdot 10^{-2}$	$2,92 \cdot 10^{+3}$
$3,02 \cdot 10^{-6}$	$1,03 \cdot 10^{-2}$	$1,02 \cdot 10^{-2}$	$3,41 \cdot 10^{+3}$
$1,20 \cdot 10^{-6}$	$7,06 \cdot 10^{-3}$	$7,06 \cdot 10^{-3*}$	$5,88 \cdot 10^{+3}$
$5,55 \cdot 10^{-7}$	$5,14 \cdot 10^{-3}$	$5,26 \cdot 10^{-3}$	$9,27 \cdot 10^{+3}$
$4,73 \cdot 10^{-7}$	$4,76 \cdot 10^{-3}$	$4,91 \cdot 10^{-3}$	$1,01 \cdot 10^{+4}$
$2,66 \cdot 10^{-7}$	$3,27 \cdot 10^{-3}$	$3,70 \cdot 10^{-3}$	$1,23 \cdot 10^{+4}$
$4,0 \cdot 10^{-10}$	$1,92 \cdot 10^{-5}$	$1,91 \cdot 10^{-5}$	$4,80 \cdot 10^{+4}$
$1,26 \cdot 10^{-10}$	$1,18 \cdot 10^{-5}$	$1,19 \cdot 10^{-5}$	$9,37 \cdot 10^{+4}$
$4,0 \cdot 10^{-11}$	$9,67 \cdot 10^{-6}$	$9,60 \cdot 10^{-6}$	$2,42 \cdot 10^{+5}$

*) Diese Werte sind zur Berechnung der Koeffizienten benutzt worden.

Tabelle 2.

Geschwindigkeitskonstanten pseudo-1. Ordnung für die Hydrolyse von Benzal-p-chloranilin in Methanol-Wasser 50:50, mit 0,110-n. KCl bei 20,0°.

$[H^+]$ [mole/l]	k gemessen [sek ⁻¹]	k berechnet [sek ⁻¹]	$k/[H^+]$ [sek ⁻¹ ·mole ⁻¹ ·l]
$3,63 \cdot 10^{-6}$	$7,29 \cdot 10^{-3}$	$7,29 \cdot 10^{-3*}$	$2,01 \cdot 10^{+3}$
$9,3 \cdot 10^{-7}$	$3,39 \cdot 10^{-3}$	$3,35 \cdot 10^{-3}$	$3,65 \cdot 10^{+3}$
$3,20 \cdot 10^{-7}$	$1,95 \cdot 10^{-3}$	$1,95 \cdot 10^{-3*}$	$6,09 \cdot 10^{+3}$
$4,07 \cdot 10^{-9}$	$5,49 \cdot 10^{-5}$	$5,41 \cdot 10^{-5}$	$1,35 \cdot 10^{+4}$
$4,36 \cdot 10^{-10}$	$8,83 \cdot 10^{-6}$	$8,86 \cdot 10^{-6}$	$2,02 \cdot 10^{+4}$
$7,94 \cdot 10^{-11}$	$4,45 \cdot 10^{-6}$	$4,37 \cdot 10^{-6}$	$5,60 \cdot 10^{+4}$

*) Diese Werte sind zur Berechnung der Koeffizienten benutzt worden.

⁶⁾ Diese Messungen sind im Sommer 1952 am National Research Council of Canada, Ottawa, ausgeführt worden. Aus äusseren Gründen konnten sie nicht weitergeführt werden. Da die bisher erhaltenen Resultate ausreichen, eine erst im Laufe der letzten Jahre gefundene theoretische Deutung zu begründen, hält der Autor eine Veröffentlichung für gerechtfertigt.

Tabelle 3.

Geschwindigkeitskonstanten pseudo-1. Ordnung für die Hydrolyse einiger in der para-Stellung des Anilin-Ringes subst. Benzalaniline in Methanol-Wasser 50:50, mit 0,110-n. KCl bei 20,0°.

Substituent	[H ⁺] [mole/l]	k [sek ⁻¹]	Substituent	[H ⁺] [mole/l]	k [sek ⁻¹]
CH ₃	3,31 · 10 ⁻¹⁰	1,60 · 10 ⁻⁵	OCH ₃	1,26 · 10 ⁻¹⁰	1,135 · 10 ⁻⁵
CH ₃	1,07 · 10 ⁻¹⁰	1,30 · 10 ⁻⁵	OCH ₃	4,17 · 10 ⁻¹¹	1,055 · 10 ⁻⁵
CH ₃	3,71 · 10 ⁻¹¹	1,21 · 10 ⁻⁵	N(CH ₃) ₂	1,91 · 10 ⁻¹⁰	1,70 · 10 ⁻⁵
OCH ₃	4,36 · 10 ⁻⁷	3,07 · 10 ⁻³	N(CH ₃) ₂	8,13 · 10 ⁻¹¹	1,67 · 10 ⁻⁵
OCH ₃	6,75 · 10 ⁻¹⁰	1,62 · 10 ⁻⁵	N(CH ₃) ₂	3,31 · 10 ⁻¹¹	1,62 · 10 ⁻⁵

Auch in diesen Daten ist keine einfache Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und Wasserstoffionen-Konzentration zu finden. Im Bereich von pH = 5–10,4 ändert sich der Quotient $k/[H^+]$ beim Benzalanilin um das 100fache und beim Benzal-p-chloranilin um mehr als 30fache. (Im pH-Bereich zwischen 6,5 und 8,4 bzw. 9,4 liegen deshalb keine Messungen vor, weil es dort nicht möglich war, das pH während des Ablaufs der Hydrolyse konstant zu halten.) Doch besteht bei Benzalanilin und bei allen untersuchten substituierten Benzalanilinen im pH-Bereich ca. oberhalb 8,4 eine einfache lineare Abhängigkeit der k-Werte von [H⁺] nach Gleichung 2, wie aus Fig. 1 zu ersehen.

$$k = a [H^+] + b. \tag{2}$$

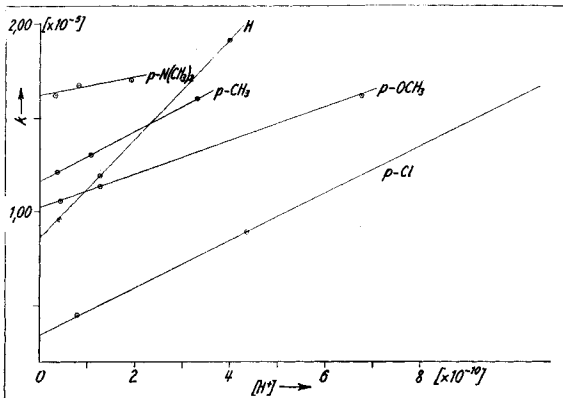


Fig. 1.

Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k in Abhängigkeit von [H⁺] bei hohen pH-Werten für verschiedene im Anilinring substituierte Benzalaniline.

Aus den im erwähnten pH-Bereich erhaltenen Daten sind mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate für die untersuchten Verbindungen die Koeffizienten a und b ermittelt worden (Tab. 4). Der Gang der b-Werte entspricht durchaus den zu erwartenden Sub-

stituenten-Effekten, und mit Ausnahme des Resultates für Benzal-p-anisidin ist die *Hammett'sche Regel*⁷⁾ gut erfüllt (Fig. 2), wobei ein ρ -Wert von $-1,45$ erhalten wird. Die a -Werte dagegen folgen nicht der *Hammett-Beziehung*.

Tabelle 4.
Werte für a und b nach Gleichung 2.

p-Substituent im Anilinring	Temperatur	a [sek ⁻¹ ·mole ⁻¹ ·l]	b [sek ⁻¹]
H	20°	$2,66 \cdot 10^{+4}$	$8,56 \cdot 10^{-6}$
Cl	20°	$1,27 \cdot 10^{+4}$	$3,38 \cdot 10^{-6}$
CH ₃	20°	$1,35 \cdot 10^{+4}$	$1,15 \cdot 10^{-5}$
OCH ₃	20°	$8,94 \cdot 10^{+3}$	$1,02 \cdot 10^{-5}$
N(CH ₃) ₂	20°	$4,83 \cdot 10^{+3}$	$1,62 \cdot 10^{-5}$
H	10°	$1,03 \cdot 10^{+4}$	$3,84 \cdot 10^{-6}$
Cl	10°	$(7,60 \cdot 10^{+3})$	$(2,12 \cdot 10^{-6})$

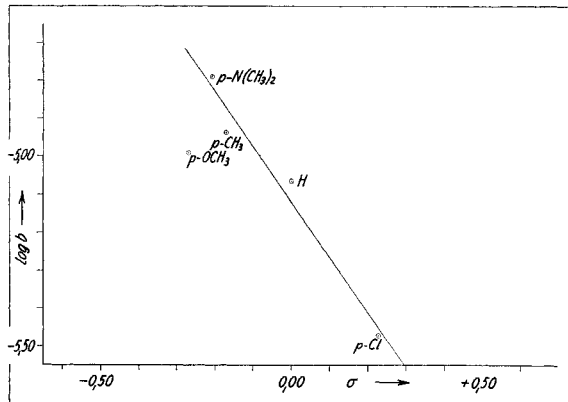


Fig. 2.

Hammett-Beziehung für die b -Koeffizienten. $\rho = -1,45$.

Die Gleichung 2 ist offenbar der Grenzfall einer komplizierteren Funktion, die bei tieferen pH schwächer als mit der 1. Potenz von $[H^+]$ ansteigt. Diese Bedingung erfüllt Gleichung 3:

$$k = (k_1 [H^+] + k_0) / (K + [H^+]). \quad (3)$$

Für $[H^+] \ll K$ geht sie in Gleichung 2 über. Doch unterhalb $pH = 6$ genügt auch Gleichung 3 nicht mehr den experimentellen Daten für Benzalanilin. Auf Grund von (·3.) sollte für den Fall $[H^+] \gg K$ die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k unabhängig vom pH werden. Das tritt offensichtlich nicht ein, sondern die $\log k$ in Abhängigkeit vom pH darstellende Kurve (Fig. 3) zeigt bei tieferen

⁷⁾ L. P. Hammett, J. Amer. chem. Soc. **59**, 96 (1937); H. H. Jaffé, Chem. Revs. **53**, 191 (1953).

pH wieder eine stärkere Neigung. Dieser kann man durch Hinzufügen eines in $[H^+]$ quadratischen Gliedes Rechnung tragen, und man erhält so Gleichung 4:

$$k = (k_2[H^+]^2 + k_1[H^+] + k_0)/(K + [H^+]). \quad (4)$$

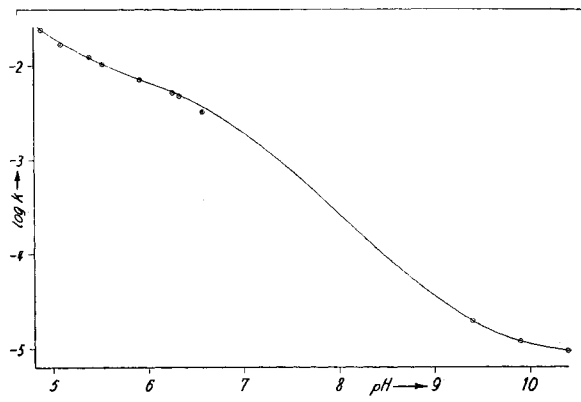


Fig. 3.

log k als Funktion des pH für die Benzalanilin-Hydrolyse in ungepufferten Lösungen (Methanol-Wasser 50:50, mit 0,110-n. KCl) bei 20°.

• Experimentelle Punkte, ——— berechnete Kurve.

Diese Funktion ist sowohl für Benzalanilin als auch für Benzal-p-chloranilin über den ganzen untersuchten pH-Bereich in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, wie der Vergleich der gemessenen mit den nach (4) berechneten Werten für k in den Tab. 1 und 2 zeigt. Tab. 5 enthält die aus den gemessenen Werten berechneten Koeffizienten K, k_2 , k_1 und k_0 von Gleichung 4.

Tabelle 5.

Werte für die Konstanten der Gleichung 4.

p-Substituent im Anilinring	Temperatur	K [mole/l ⁻¹]	k_2 [sek ⁻¹ ·mole ⁻¹ ·l]	k_1 [sek ⁻¹]	k_0 [sek ⁻¹ ·mole·l ⁻¹]
H	20°	$2,64 \cdot 10^{-7}$	$1,33 \cdot 10^{+3}$	$7,02 \cdot 10^{-3}$	$2,26 \cdot 10^{-12}$
H	10°	$5,55 \cdot 10^{-7}$	$3,95 \cdot 10^{+2}$	$5,68 \cdot 10^{-3}$	$2,13 \cdot 10^{-12}$
Cl	20°	$2,33 \cdot 10^{-7}$	$1,32 \cdot 10^{+3}$	$2,95 \cdot 10^{-3}$	$7,83 \cdot 10^{-13}$
Cl	10°	$(2,37 \cdot 10^{-7})$	$(6,87 \cdot 10^{+2})$	$(1,80 \cdot 10^{-3})$	$(5,03 \cdot 10^{-13})$

Im Falle von Benzal-p-chloranilin gestatten allerdings nur 2 Wertepaare von insgesamt 6 einen unabhängigen Vergleich, da die anderen 4 zur Berechnung der Koeffizienten von Gleichung 4 verwendet wurden. Doch ist die Übereinstimmung der restlichen beiden Daten sehr gut.

Weiterhin sind nun auch die früher berichteten⁸⁾ Messungen an Benzalanilin und an Benzal-p-chloranilin in ungepufferten Lösungen bei 10° mit Hilfe von Gleichung 4

⁸⁾ Canad. J. Chemistry 31, 375 (1953).

ausgewertet worden. Leider stehen dort nur wenige Werte zur Verfügung; für Benzal-p-chloranilin reichen sie gerade aus zur Berechnung der Koeffizienten. Dementsprechend sind in Tab. 5 die für 10^0 gültigen Werte von K , k_2 , k_1 und k_0 weniger zuverlässig.

Zur Berechnung der Koeffizienten von Gleichung 4 wird hier von den bei hohen pH erhaltenen Werten für a und b ausgegangen. Mit Hilfe von

$$k_1/K = a \quad \text{und} \quad k_0/K = b$$

lassen sich k_1 und k_0 durch K ausdrücken, so dass dann nur die beiden Unbekannten K und k_2 übrigbleiben. Diese werden mit Hilfe zweier geeigneter Wertepaare ($[H^+]/k$) im tiefen pH-Bereich ermittelt.

Das einzige Beispiel, das für eine genauere Berechnung sämtlicher Koeffizienten mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate geeignet wäre, bildet die Messreihe an Benzalanilin bei 20° . Doch wird von dieser etwas langwierigen Prozedur vorläufig abgesehen, da ja bis jetzt keine Daten vergleichbarer Genauigkeit an anderen Substanzen vorliegen.

Theoretische Deutung der Resultate.

I. Die mathematische Struktur der Gleichung 4 führt zu der Vermutung, dass das Benzalanilin ein Säure-Base-Gleichgewicht eingehe, wobei die saure und die basische Form verschieden schnell hydrolysiert werden. (Ähnliche Verhältnisse sind z. B. bei der Decarboxylierung von p-Aminosalicylsäure angetroffen worden⁹.) Es wären dann eine unkatalysierte Hydrolyse der basischen Form B und eine H^+ -katalysierte Hydrolyse von B (bzw. eine davon kinetisch nicht unterscheidbare unkatalysierte Hydrolyse der sauren Form A) sowie eine H^+ -katalysierte Hydrolyse von A anzunehmen. (Die letztere ist vom theoretischen Standpunkt aus allerdings wenig wahrscheinlich.) Es folgt die Geschwindigkeitsgleichung 5:

$$-dB_t/dt = k_H^A [A][H^+] + k_H^B [B][H^+] + k_0^B [B] \quad (5)$$

($B_t = [B] + [A]$ = Totalkonzentration von Benzalanilin).

Substitution von $[A]$ und $[B]$ mit Hilfe der Gleichungen 6 und 7 zeigt die Vereinbarkeit von Gleichung 5 mit der empirischen Funktion 4.

$$[B] = B_t / (1 + [H^+]/K), \quad (6)$$

$$[A] = [B][H^+]/K, \quad (7)$$

$$-dB_t/dt = B_t (k_H^A [H^+]^2 + K k_H^B [H^+] + K k_0^B) / (K + [H^+]). \quad (5a)$$

Der Koeffizient K in Gleichung 4 würde so die Bedeutung einer Ionisationskonstante des Benzalanilins gewinnen. Da aus den kinetischen Messungen Werte um 10^{-7} resultieren, sollte dann K auch mit Hilfe von pH-Messungen bestimmbar sein.

Für den pH-Wert einer Lösung von $3 \cdot 10^{-3}$ -n. Benzalanilin, $1,5 \cdot 10^{-3}$ -n. NaOH und 0,110-n. KCl in Methanol-Wasser 50:50 wurde 11,13 erhalten; Weglassen des Benzalanilins lieferte das gleiche Resultat.

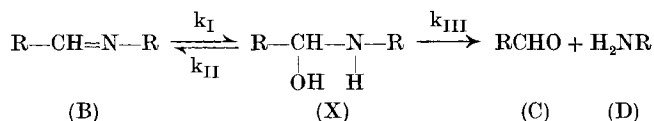
In einem andern Experiment wurden unter starkem Rühren zu einer Lösung von $1,5 \cdot 10^{-3}$ -n. $HClO_4$ und 0,110-n. KCl in Methanol-Wasser die doppelte molare Menge Benzalanilin — bezogen auf die Säure — gegeben und dabei UV.-Absorption (automat.

⁹) A. V. Willi & J. F. Stocker, Helv. **37**, 1113 (1954).

Registrierung) und pH verfolgt. Es trat sehr schnell (im Laufe von $\frac{1}{2}$ –1 Min.) Hydrolyse des Azomethins ein, und das pH stieg dabei von 2,90 auf 4,38 (ungefährer pK des Anilinium-Ions). Es fand also keine Pufferung auf einen pH-Wert zwischen 6 und 7 statt, was bei Gültigkeit des kinetisch ermittelten K-Wertes als Aciditätskonstante von BH^+ (B = Benzalanilin) zu erwarten wäre. Auch die Möglichkeit, dass die *Schiff*-Base schneller gespalten als neutralisiert wurde, ist auszuschliessen, da im allgemeinen Neutralisationsreaktionen sehr rasch verlaufen und die Hydrolyse des Benzalanilins bei $\text{pH} = 6,5$ noch sehr gut zu verfolgen ist.

Somit hat Benzalanilin im pH-Bereich zwischen 4,4 und 11 keine messbaren sauren oder basischen Eigenschaften. Folglich kann man mit den zu Gleichung 5 führenden Annahmen nicht die kinetischen Daten erklären.

II. Zur weiteren Diskussion ist in Betracht zu ziehen, dass die Hydrolyse von Benzalanilin ja in 2 Schritten ablaufen könnte, wobei der Aminoalkohol X zumindest als instabile Zwischenstufe in Erscheinung treten würde.



(Im 2. Schritt ist eine Rückreaktion vernachlässigbar, da die Endkonzentrationen von C und D höchstens $5 \cdot 10^{-4}$ -m. betragen.) Für dieses Reaktionsschema gilt im Allgemeinfall das folgende Zeitgesetz¹⁰):

$$[\text{B}] = \alpha \cdot \exp(-\lambda_1 t) + \beta \cdot \exp(-\lambda_2 t) \quad (8)$$

mit

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2} (k_{\text{I}} + k_{\text{II}} + k_{\text{III}}) \pm \frac{1}{2} \sqrt{(k_{\text{I}} + k_{\text{II}} + k_{\text{III}})^2 - 4 k_{\text{I}} k_{\text{III}}}$$

Derartige ist in den erhaltenen Resultaten nie beobachtet worden; ein einziger Exponentialterm hat immer vollständig ausgereicht. Man darf also annehmen, dass einer der beiden Grenzfälle, entweder

$$k_{\text{I}} \ll k_{\text{III}} \quad \text{oder} \quad k_{\text{I}} \gg k_{\text{III}}$$

vorliegt.

Im ersteren Fall ($k_{\text{I}} \ll k_{\text{III}}$) stellt sich ein stationärer Zustand¹¹) ein, in dem die Zwischenstufe X in sehr kleiner Konzentration vorkommt, nämlich

$$[\text{X}] = [\text{B}] k_{\text{I}} / (k_{\text{II}} + k_{\text{III}}) \quad (9)$$

Für die Bildung von C und D als auch für das Verschwinden von B gilt dann die folgende Reaktionsgeschwindigkeitskonstante pseudo-1. Ordnung:

$$k = k_{\text{I}} k_{\text{III}} / (k_{\text{II}} + k_{\text{III}}) \quad (10)$$

¹⁰) A. Rakowski, Z. physikal. Chem. 57, 326 (1907).

¹¹) L. P. Hammett, Physical Organic Chemistry, S. 105 (McGraw-Hill, New York 1940); A. A. Frost & R. G. Pearson, Kinetics and Mechanism, S. 159 (Wiley, New York 1953).

Nimmt man an, dass jeder Einzelschritt sich aus einer säurekatalysierten und einer unkatalysierten Reaktion zusammensetzt,

$$k_I = k_{11} [H^+] + k_{10}, \quad (11a)$$

$$k_{II} = k_{21} [H^+] + k_{20}, \quad (11b)$$

$$k_{III} = k_{31} [H^+] + k_{30}, \quad (11c)$$

so ergibt sich unmittelbar aus Gleichung 10 ein der empirischen Funktion 4 gleichwertiger Ausdruck. Deren Koeffizienten erhalten dann die folgenden Bedeutungen:

$$K = (k_{20} + k_{30}) / (k_{21} + k_{31}), \quad (12a)$$

$$k_2 = k_{11} k_{31} / (k_{21} + k_{31}), \quad (12b)$$

$$k_1 = (k_{11} k_{30} + k_{31} k_{10}) / (k_{21} + k_{31}), \quad (12c)$$

$$k_0 = k_{10} k_{30} / (k_{21} + k_{31}). \quad (12d)$$

Ferner

$$a = (k_{11} k_{30} + k_{31} k_{10}) / (k_{20} + k_{30}), \quad (12e)$$

$$b = k_{10} k_{30} / (k_{20} + k_{30}). \quad (12f)$$

Nun wird es verständlich, weshalb K einen negativen Temperaturkoeffizienten haben kann, wie aus Tab. 5 zu ersehen. Weiterhin kann man begreifen, dass derartige zusammengesetzte Koeffizienten nicht ohne weiteres der *Hammert*-Beziehung folgen müssen, selbst nicht, wenn die Einzelkonstanten das tun. Wenn für fast alle gemessenen b -Werte die *Hammert*'sche Regel doch gültig ist, so muss dort entweder von Substanz zu Substanz k_{20} annähernd proportional k_{30} , oder in den betreffenden Verbindungen k_{20} gegenüber k_{30} vernachlässigbar sein. Im letzteren Falle wäre $b = k_{10}$. (Gleichung 4 würde dann noch gelten, jedoch nicht mehr, wenn auch noch $k_{21} \ll k_{31}$.)

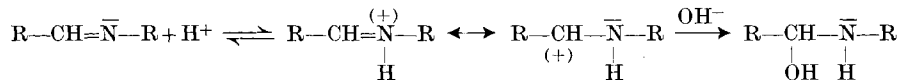
Bei Anwendung der *Arrhenius*-Gleichung auf die b -Werte erhält man für Benzalanilin:

$$E_A = 13,2 \text{ kcal, } \log A = 4,78 \text{ (A in sek}^{-1}\text{)}.$$

Die scheinbare Aktivierungsenergie für Benzalanilin stimmt sehr gut mit der kürzlich von *Kastening, Holleck & Melkonian*¹²⁾ in 30-proz. Methanol gefundenen entsprechenden Zahl überein.

A in 50-proz. Methanol ist kleiner als A in 30-proz. Methanol¹²⁾, und beide Werte sind viel kleiner als die theoretische Stosszahl¹³⁾. Das mag daran liegen, dass der eigentlichen Reaktion ein Gleichgewicht vorgelagert ist.

So wird der folgende Mechanismus für den „unkatalysierten“ Anteil von k_I vorgeschlagen:



$$-d[B]/dt = k_{OH}^{BH} [BH^+] [OH^-] = (k_{OH}^{BH} / K_{BH}) [B] [H^+] [OH^-],$$

$$k_{10} = k_{OH}^{BH} \cdot P_w / K_{BH} \quad (P_w = [H^+] [OH^-], K_{BH} = \text{Aciditätskonstante von } BH^+).$$

¹²⁾ B. Kastening, L. Holleck & G. A. Melkonian, Z. El. Chem. **60**, 130 (1956).

¹³⁾ E. A. Moelwyn-Hughes, The Kinetics of Reactions in Solution, 2nd Ed., S. 70 (Clarendon, Oxford 1947).

Dabei reagiert die mit B im Gleichgewicht stehende korrespondierende Säure BH^+ im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt mit dem Hydroxylion. Die als Säurekatalyse erscheinende Reaktion dagegen enthält dann die Anlagerung von H_2O an BH^+ als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. (Ähnliche Mechanismen mit vorgelagertem Gleichgewicht zur Bildung von XH^+ dürften bei der Hydrolyse des Aminoalkohols X eine Rolle spielen.)

Der experimentelle A-Wert muss nun den Faktor $e^{\Delta S/R}$ enthalten, wobei ΔS die Entropieänderung für die Reaktion $\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{OH}^-$ bedeutet. Es ist verständlich, dass ΔS für die Bildung von Ionen stark negativ sein wird, so dass $\text{A} \ll \text{Z}$.

Die Basizität des dem Ring benachbarten N-Atoms wird durch den Substituenten stärker erniedrigt, als dass die Reaktivität des entfernteren C-Atoms in bezug auf OH^- durch ihn erhöht wird. Der gefundene *Hammitt'sche* ρ -Wert ($-1,45$) für die b-Konstanten wäre dann die Summe der ρ -Werte für das Anlagerungsgleichgewicht von H^+ an B ($\rho = -2$ bis -3) und für die Reaktion von BH^+ mit OH^- ($\rho = +1$ bis $+1,5$)¹⁴). Allerdings ist bei einer quantitativen Diskussion der Daten Vorsicht geboten, da hier ja nicht direkt k_{10} , sondern b bestimmt worden ist.

III. Es ist noch der oben erwähnte Fall zu betrachten, dass $k_I \gg k_{III}$.

Ohne stärkere Rückreaktion von X nach B ist dieser wohl sehr unwahrscheinlich, da die in Frage kommenden Aminoalkohole sich bisher nicht in Substanz fassen liessen. Ferner sei darauf hingewiesen, dass mit der hier angewandten Messmethode sicherlich das Verschwinden des Benzalanilins und nicht des Aminoalkohols verfolgt worden ist. Sofern die gemessenen Konstanten nur k_I entsprächen, wäre die komplizierte pH-Abhängigkeit nicht zu verstehen.

IIIa. In einer vor kurzem veröffentlichten Arbeit berichten *Kastening, Holleck & Melkonian*¹²) über mit Hilfe polarographischer Messungen durchgeführte kinetische Untersuchungen der Benzalanilin-Hydrolyse in 30-proz. Methanol. Alle ihre Resultate sind in qualitativer Übereinstimmung mit den unseren¹); auch sie finden (in Pufferlösungen), dass Linearität zwischen k und $[\text{H}^+]$ nur in einem sehr engen pH-Bereich besteht.

Da sowohl Benzaldehyd als auch Benzalanilin polarographische Wellen ergeben, können die genannten Autoren das Vorkommen messbarer Mengen Aminoalkohol (als Differenz zur Gesamtkonzentration) in der hydrolysierenden Lösung feststellen. Die experimentell gefundene Konstanz des Konzentrationsverhältnisses Aminoalkohol zu Benzalanilin deuten sie als ein der langsamen Hydrolyse des Aminoalkohols vorgelagertes Gleichgewicht, das sich schnell einstellen soll.

¹⁴) Diskussion von ρ -Werten siehe bei: *A. V. Willi*, *Helv.* **39**, 51 (1956).

Dies ist die letzte noch zu untersuchende Möglichkeit, nämlich:

$$k_I \gg k_{III}, k_{II} > k_I,$$

folglich

$$k = k_I \cdot k_{III} / k_{II} = K_{Hy} \cdot k_{III}$$

(K_{Hy} = Konstante des Hydratationsgleichgewichtes von Benzalanilin).

Hierbei kann die pH-Abhängigkeit nur dann von der Linearität in $[H^+]$ abweichen, wenn die Basizität des Aminoalkohols messbar in Erscheinung tritt. Es müssten also der Benzalanilin-Konzentration vergleichbare Mengen XH^+ auftreten. Das ist aber bereits durch die oben erwähnten pH-Messungen ausgeschlossen worden. Die Sachlage entspricht hier fast vollständig dem unter I. diskutierten Fall, nur dass statt B und BH^+ die entsprechenden Hydrate X und XH^+ die reagierenden Partikeln sind. Man hat nur K in Gleichung 5a durch K_{XH} ($1 + 1/K_{Hy}$) zu ersetzen. Auch deshalb ist dieser Fall unwahrscheinlich, weil α -Hydroxybenzyl-anilin (= X) sicher schwächer basisch als Anilin ($pK_a \approx 4,4$) ist und man bei $K_{Hy} < 1$ dann nie zum experimentellen

$$K = K_{XH} (1 + 1/K_{Hy}) \approx 10^{-7}$$

gelangen kann. Schliesslich lässt sich auch hier die zum Term mit $[H^+]^2$ führende Reaktion von XH^+ mit H^+ nicht theoretisch begründen.

IV. Da also alle andern Erklärungsmöglichkeiten versagen, neigt der Schreiber zu der Auffassung, dass die für den Fall $k_I \ll k_{III}$ gültige Gleichung 10 die richtige Deutung der kinetischen Daten liefert. Das scheinbare Hydratationsgleichgewicht nach *Kasting, Holleck & Melkonian* wird dann zu einem konstanten Konzentrationsverhältnis, das durch einen stationären Zustand nach Gleichung 9 gegeben ist.

In 50-proz. Methanol dürfte $k_I/(k_{II} + k_{III})$ kleiner sein als die von den erwähnten Autoren für K_{Hy} in 30-proz. Methanol berichtete Zahl. Wahrscheinlich konnten deshalb keine Induktionsperioden beobachtet werden, auf die Gleichung 8 anzuwenden wäre.

Auf Grund der bisherigen Messungen ist es nicht möglich, die Koeffizienten der Gleichung 4 in die spezifischen Konstanten der Teilschritte (nach den Gleichungen 12a–f) aufzulösen. Um genauere Information über die einzelnen Stufen der Gesamtreaktion zu erhalten, müsste man das Lösungsmittel oder andere Bedingungen so verändern, dass ein einfacheres Gesetz als Gleichung 10 gültig wird (z. B. wenn $k_{II} \ll k_{III}$), oder man müsste versuchen, die Induktionsperiode zu verfolgen.

Der Autor dankt dem *National Research Council of Canada* für die Gewährung eines Postdoctorate Fellowship (1950–1952), das die Ausführung dieser Arbeit ermöglichte. Weiterhin dankt er Dr. *R. E. Robertson*, National Research Laboratories, Ottawa, Canada, für seine Kritik und für viele anregende Diskussionen.

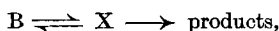
SUMMARY.

The hydrolyses of benzalaniline and some of its derivatives have been investigated in unbuffered solutions (50:50 methanol-water with 0,110-n. KCl) at 20°. pcH values have been determined by the aid of a glass electrode directly introduced into the kinetic cell.

The pH-dependence of the pseudo-first order rate constants is given by the function:

$$k = (k_2 [H^+]^2 + k_1 [H^+] + k_0) / (K + [H^+]).$$

It is shown that basic properties of benzalaniline B or of its hydrate X cannot be the cause of the deviation from simple linearity of this empirical equation. The following reaction scheme is proposed for the real explanation of the kinetic data:

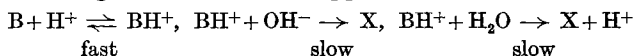


X being the intermediate α -hydroxybenzylaniline. If the second step (k_{III}) is much faster than the forward reaction of the first step (k_I), the stationary state principle may be applied, leading to the equation:

$$k = k_I k_{III} / (k_{II} + k_{III})$$

(k_{II} = backward reaction of the first step). As a consequence of the additional assumption that each single step involves an acid-catalyzed reaction as well as an uncatalyzed reaction, the empirical function is obtained directly from the stationary state equation.

The following mechanism is suggested for the first forward step:



Forschungsinstitut *Dr. A. Wander AG.*, Bern
(Leiter: P.D. Dr. med. *G. Schönholzer*)

142. Über die Reaktion von α -Pyridon mit Chloramin

von **K. Hoegerle** und **H. Erlenmeyer**.

(3. V. 56.)

Lässt man Chloramin in alkalischer Lösung auf α -Pyridon einwirken, so lässt sich ein Produkt $C_5H_6ON_2$ vom Smp. 64–66° isolieren.

Da bei dieser Reaktion die Möglichkeit einer Substitution am N oder am O des α -Pyridons besteht und Chloramin einerseits mit Aminen unter Herstellung einer N–N-Bindung zu Hydrazinderivaten¹⁾, andererseits mit Alkoholen unter Bildung von R–O–NH₂-

^{1a)} *L. H. Diamond & L. F. Audrieth*, J. Amer. chem. Soc. **77**, 3131 (1955); ^{b)} *R. A. Rowe & L. F. Audrieth*, *ibid.* **78**, 563 (1956).