

References

- 1 Z. Shaw, A. Fisher and D. Happer, *Chem. Soc. A*, 1818 (1971).
- 2 M. S. Masoud, A. Kaddah, A. Khalid and N. I. Tawfik, *Indian J. Chem.*, (1979), accepted for publication.
- 3 J. G. Jones, J. B. Pooler, J. C. Tonkison and R. C. Williams, *J. Chem. Soc.*, 2001 (1958).

Thermodynamic Nitration Rates of Aromatic Compounds from Kinetic Data in Aqueous Sulphuric and Perchloric Acids. A Comparison of the Results Referred to Water as Standard State

N. C. MARZIANO, A. ZINGALES and A. M. GAVAGNIN

Facoltà di Chimica Industriale, Università, Dorsoduro 2137, 30123 Venice, Italy

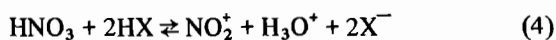
Thermodynamic nitration rates (k_2^0) referred to water as standard state are given for some aromatic compounds nitrating *via* Wheland intermediate. The values have been calculated by a new mechanistic criterion (eqn. 1) involving M_C activity coefficient relationship [1–4] (eqn. 2)

$$\log k_2^0 = \log k_{2\text{obs}} - \log [H^+] + \log a_w - \log K_{\text{HNO}_3} - \log \frac{f_{\text{AR}} f_{\text{NO}_2^+}}{f} - \log \frac{f_{\text{HNO}_3} f_{\text{H}^+}}{f_{\text{NO}_2^+}} \quad (1)$$

$$M_C = - \log \frac{f_{\text{B}_i} f_{\text{H}^+}}{f_{\text{B}_i \text{H}^+}} \quad (2)$$

where a_w = water activity, f = molarity activity coefficient and suffixes i, j , etc. identify the indicators.

Experimental rate constants ($k_{2\text{obs}}$) measured both in sulphuric and perchloric acids have been used. Thermodynamic pK_a values of nitric acid (equilibria 3 and 4) obtained by Raman spectra in sulphuric [5] and perchloric acids [6] have been also utilized.



The validity of the results and the confidence intervals of the values are discussed.

A new nitration scale of reactivity, relative to benzene, is given for some substituted benzene deri-

vatives. Discussions on the rate determining step of benzene are also reported accounting for the results in the range 51–82% H_2SO_4 and 57–65% HClO_4 [7].

References

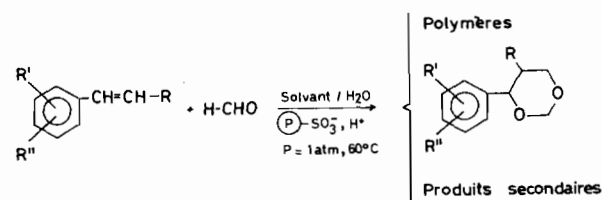
- 1 N. C. Marziano, G. M. Cimino and R. C. Passerini, *J. Chem. Soc., Perkin II*, 1915 (1973).
- 2 N. C. Marziano, P. G. Traverso, A. Tomasin and R. C. Passerini, *J. Chem. Soc., Perkin II*, 309 (1977).
- 3 P. G. Traverso, N. C. Marziano and R. C. Passerini, *J. Chem. Soc., Perkin II*, 805, 1977.
- 4 N. C. Marziano, A. Tomasin and P. G. Traverso, *J. Chem. Soc., Perkin II*, in press.
- 5 N. C. Marziano, P. G. Traverso, A. De Santis and M. Sampoli, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 873 (1978).
- 6 Unpublished results.
- 7 N. C. Marziano, P. G. Traverso and G. M. Cimino, *J. Chem. Soc., Perkin II*, in press.

Rôle de l'Eau et de la Nature du Solvant sur l'Orientation de la Réaction de Prins

M. DELMAS[†] et A. GASET

Laboratoire de Chimie Organique et d'Agrochimie, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse (Inst. Nat. Polytechnique) 118, route de Narbonne, 31077 Toulouse Cédex, France

L'étude de la réaction de condensation du formol sous différentes formes (formaldéhyde en solution aqueuse, paraformaldéhyde et trioxanne) sur le styrène et divers substrats présentant le motif styréinique a été réalisée en présence d'un catalyseur acide fort. Ce rôle est ici joué par des résines échangeuses de cations macroporeuses [1].



Des solvants de basicité différentes, des constantes diélectriques variées, miscibles ou non à l'eau ont été choisis pour réaliser ce travail. Ils se sont avérés être pour une grande part responsables de la haute sélectivité de la réaction en dioxannes-1,3; l'autre part étant jouée par l'eau du milieu réactionnel et

[†]Faculté des Sciences et Techniques de Sfax, Sfax, Tunisie.