

DHP dessen Ligninähnlichkeit auch in dieser Hinsicht, auf die *K. Freudenberg*⁴ in zahlreichen Arbeiten hinwies, bekräftigt.

Die Auffindung des Vanillins deutet auf eine oxydative Spaltung der Seitenkette hin. Da das DHP intensive Phloroglucin-Salzsäurereaktion gibt, müssen freie Coniferylaldehydgruppen⁸ vorhanden sein.

Sowohl im Lignin der Pflanze, als auch im DHP könnte ein geringer Teil dieser Gruppen zu Vanillin oxydiert bzw. hydrolysiert (reversibler Aldoltyp) sein, wobei dieses an der Phenolgruppe an das Restlignin gebunden ist. Durch Äthanolyse wird diese Bindung gelöst, womit eine Erklärung für das in sehr kleinen Mengen sowohl bei der Äthanolyse des Holzes als auch des DHP aufgefundene Vanillin zur Diskussion gestellt wird.

Bemerkung zum Mechanismus der Diazotierung.

(Kurze Mitteilung.)

Von

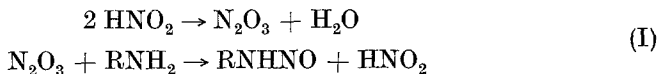
E. Abel*.

(Eingelangt am 7. Mai 1954.)

Entscheidung zwischen in Diskussion befindlichen Mechanismen des Diazotierungsvorganges könnte möglicherweise auf experimentellem Wege getroffen werden.

Es dürfte nicht häufig der Fall sein, daß zwischen zwei die gleiche Reaktion beschreibenden plausiblen Mechanismen eine Entscheidung auf experimentellem Wege getroffen werden könnte, allerdings — um einen auf anderem Gebiete geläufigen Ausdruck zu gebrauchen — lediglich im Sinne einer „engeren Wahl“ zwischen den beiden „konkurrierenden“ Fassungen.

Der Mechanismus des Diazotierungsprozesses, soweit dessen Geschwindigkeit dem Quadrate der Salpetrigsäurekonzentration proportional ist, wird in seinen maßgeblichen Reaktionslinien einerseits^{1, 2} durch die Formulierung

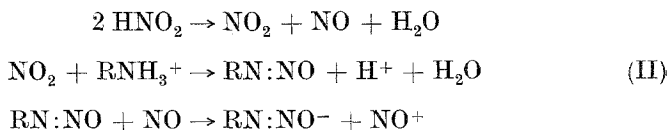


* 63, Hamilton Terrace, London, N. W. 8.

¹ *E. D. Hughes, C. K. Ingold* und *J. H. Ridd*, *Nature* **166**, 642 (1950). — *C. K. Ingold*, *Bull. soc. chim. France* **1952**, 667. — *A. T. Austin, C. K. Ingold* und *J. H. Ridd*, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 555 (1952), „Notes“. — Siehe auch *C. K. Ingold*, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, London; G. Bell & Sons Ltd. 1953.

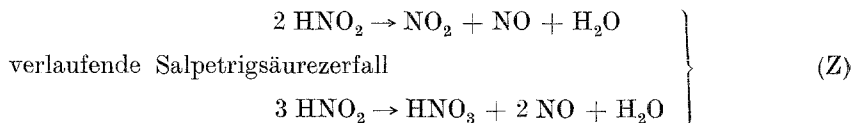
² *H. Schmid* und *G. Muhr*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **70**, 421 (1937). — *H. Schmid* und *F. Schubert*, *Z. Elektrochem.* **43**, 626 (1937). — *H. Schmid* und *A. Woppmann*, *Mh. Chem.* **83**, 346 (1952). — *H. Schmid* und *R. Pfeifer*, ebenda **84**, 829, 842 (1953).

wiedergegeben, andererseits^{3, 4} wird dem Diazotierungsvorgang die Reaktionsfolge



zugeordnet.

Im ersteren Falle (I) müßte — zunächst abgesehen von experimenteller Nachweisbarkeit — der von mir⁵ und Mitarbeitern seinerzeit weitgehend untersuchte, über



der Diazotierung parallel gehen, im letzteren Fall (II), woselbst die Zerfallprodukte NO_2 und NO in den Diazotierungsprozeß „mit einbezogen“ sind, wäre für solchen Zerfall ersichtlicherweise kein Raum; NO -Entwicklung wäre daher mit der zweitgenannten Variante (II) nicht vereinbar.

Die experimentellen Voraussetzungen für solchen Entscheid liegen nun allerdings recht ungünstig. Für das sohin lediglich ad (I) in Betracht zu ziehende Verhältnis φ zwischen der Geschwindigkeit des HNO_2 -Zerfalles [Index Z (Zerfall)] und der Geschwindigkeit der Diazotierung von z. B. Anilin nach (I) [Index A („Anhydrierung“)] erhält man unter beispielsweise Annahme $[\text{H}^+] = 1,0$ ($\gg [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]$)

$$\begin{aligned} \varphi &= \frac{k_Z \frac{[\text{HNO}_2]^4}{[\text{NO}]^2}}{k_A [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+][\text{HNO}_2]^2} \approx \frac{[\text{HNO}_2]^2}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+][\text{NO}]^2}, \\ &\approx \frac{k_Z}{k_A}. \end{aligned}$$

³ E. Abel, Mh. Chem. 81, 539 (1950); 83, 1103 (1952).

⁴ Diesfalls mit Einschluß der aus der quadratischen Beziehung sich ergebenden Entartung; siehe die in vorstehender Anmerkung zweitzitierte Publikation.

⁵ E. Abel, H. Schmid, jeweils S. Babad und E. Römer, Z. physik. Chem., Abt. A 132, 55 (1928); 134, 279 (1928); 136, 135, 419, 429 (1928); 148, 337 (1930).

⁶ Unter Voraussetzung, daß die Gegenreaktion von (Z) vernachlässigbar ist; vom Einfluß der ionalen Konzentration sei bei dieser Überschlagsrechnung abgesehen.

Bei 0° C, der Diazotierungstemperatur, ist

$$k_Z = 0,60^7 (3,28 \cdot 10^{-3})^{2,8} = 6,5 \cdot 10^{-6} [(\text{Mol/l})^{-1}; \text{Min.}^{-1}],$$

$$k_A = \frac{55^2}{0,06} = 920 [(\text{Mol/l})^{-1}; \text{Min.}^{-1}]$$

und daher

$$\kappa = 7,0 \cdot 10^{-9}.$$

Um greifbare Ergebnisse zu erhalten, müßte [NO] durch einen inerten Gasstrom unter heftiger Rührung dauernd auf einen sehr kleinen (konstanten) Betrag herabgedrückt werden. Die nachfolgende Tabelle 1 gibt eine Zusammenstellung einiger experimentell etwa brauchbarer Kombinationen.

Tabelle 1.
[H⁺] = 1,0; 0° C.

[C ₆ H ₅ NH ₂ ⁺] · 10 ³	[HNO ₂] Mol/l	[NO] · 10 ⁴	φ ₀	t _{1/2} Min.
3,0	0,2	4,0	0,6	7,2
		3,0	1,0	4,0
1,0	0,1	2,5	4,3	2,8
		10,0	0,7	360
		2,5	1,1	22,7
0,5	0,08	4,0	0,6	112
0,1	0,05		1,1	460

Neben dem Geschwindigkeitsverhältnis φ₀⁹ findet sich in der Tabelle 1 die Zeitdauer (t_{1/2}) eingetragen¹⁰, die bei jeweils konstanter Stickoxydkonzentration [NO] zum hälftigen Umsatz der HNO₂ → NO-Reaktion bei Ausschluß begleitender Diazotierung erforderlich wäre; da

$$\frac{dx}{dt} = \frac{6,5 \cdot 10^{-6}}{[\text{NO}]^2} ([\text{HNO}_2]_0 - x)^2,$$

ist

$$\frac{7}{[\text{HNO}_2]_0^3} = \frac{3 \cdot 6,5 \cdot 10^{-6}}{[\text{NO}]^2} t_{1/2},$$

$$t_{1/2} = 3,6 \cdot 10^5 \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{HNO}_2]_0^3}.$$

⁷ Siehe die in Anm. 5 letztzitierte Arbeit.

⁸ Konzentration (Mol/l) von NO bei 0° C und 1 Atm. Druck.

⁹ Der Index 0 bezieht sich auf t = 0.

¹⁰ Wieder ohne Rücksichtnahme auf Gegenreaktion und ionale Konzentration. Die tatsächliche HNO₂-Konzentration sei der analytischen gleichgesetzt.