

Diol aus der Dihydrosäure I:

a) 64,4 mg Diol aus der Säure I, gelöst in 30 ml Eisessig, verbrauchten (Pd) in 4,5 Std. 3,65 ml H₂; ber. für 1 Mol 3,46 ml. Nadeln aus Alkohol vom Schmp. 199 bis 201°.

b) 100 mg Dihydrosäure I wurden der oben beschriebenen LAH-Behandlung und Aufarbeitung unterworfen. Kristalle aus Alkohol. Schmp. und Mischschmp. 199 bis 201°.

Methylester der Säure II: Aus Säure II mit ätherischer Diazomethanlösung. Nadeln aus Methanol vom Schmp. 113 bis 114°.

C₃₁H₅₀O₃. Ber. OCH₃ 6,59. Gef. OCH₃ 6,55, 6,60.

Dihydrosäure II: 262 mg Säure II, gelöst in 25 ml Eisessig, verbrauchen in Gegenwart von 24 mg Pd 13,9 ml H₂. Ber. für 1 Mol 13,6 ml. Aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 229 bis 230°.

C₃₀H₅₀O₃. Ber. Äquivalentgewicht 458,7. Gef. 460,1, 475,5.

Die Mikroelementaranalysen wurden von Herrn Dr. G. Kainz im Mikrolaboratorium des II. Chemischen Institutes ausgeführt.

Bemerkung zum Mechanismus der Diazotierung. II¹.

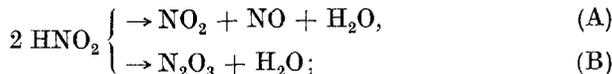
(Kurze Mitteilung.)

Von

E. Abel*.

(Eingelangt am 16. Oktober 1954.)

Vor kurzem habe ich ein Kriterium angegeben, wonach auf experimentelle Weise eine Entscheidung getroffen werden könnte zwischen den beiden in Diskussion befindlichen Mechanismen des Diazotierungsvorganges, die, soweit sie zweiter Ordnung in bezug auf HNO₂ sind, sich vor allem in dem Wege unterscheiden, der der Salpetersäure bei ihrem Eintritt in das Reaktionsgeschehen zugeordnet wird; das nachfolgende Schema symbolisiert die beiden Auffassungen²:



gemeinsam ist beiden Mechanismen, daß die durch dieselben zum Ausdruck gelangende Kinetik unter gewissen Versuchsbedingungen zu dem Ansatz entartet:

$$\frac{d(\text{XN}_2^+)}{dt} = k_1 [\text{HNO}_2]^2,$$

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

¹ Als I gelte die vor kurzem erschienene Mitteilung [Mh. Chem. 85, 1169 (1954)] gleichen Titels.

² Bezüglich der Literatur vgl. I. Siehe ferner H. Schmid, Mh. Chem. 85, 424 (1954). — R. H. Sahasrabudhey, R. Singh und Vasundhara, J. Ind. Chem. Soc. 31, 69 (1954).

unabhängig von X, ein Ansatz, der jeden der beiden genannten Wege deckt.

Für k_1 fanden *H. Schmid* und *A. Woppmann*³

$$(k_1)_{\text{Mittel}} = 55 \text{ ((Mol/l)}^{-1}; \text{min}^{-1}; 0^\circ \text{C}).$$

Im Umfang der solcherart entarteten Kinetik wird die Diazotierung geschwindigkeitsgemäß zu einem unspezifischen Vorgang, und es liegt nahe, Umschau zu halten, ob es nicht anderweitige Reaktionen gibt, deren geschwindigkeitbestimmende Stufe sich in der Umsetzung



erschöpft.

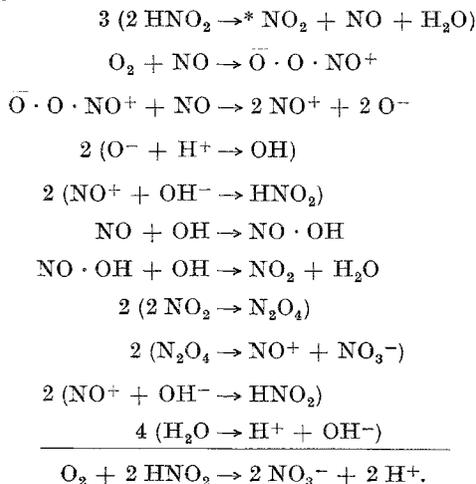
Dies ist nun in der Tat der Fall. Vor nahezu dreißig Jahren haben *W. Reinders* und *S. I. Vles*⁴ die Geschwindigkeit der Oxydation von Nitrit durch Sauerstoff zu Nitrat, das ist, wie sich herausstellte, die der Oxydation von Salpetrigsäure durch Sauerstoff zu Salpetersäure, mit großer Genauigkeit gemessen und diese proportional der zweiten Potenz der Salpetrigsäurekonzentration gefunden:

$$-\frac{d(\text{HNO}_2)}{dt} = k_2 [\text{HNO}_2]^2;$$

³ Mh. Chem. **83**, 346 (1952).

⁴ Rec. trav. chim. Pays-Bas **44**, 1 (1925). — Siehe auch *E. Abel*, Mh. Chem. **80**, 771 (1949).

⁵ Legt man der Autoxydation von HNO_2 jenen Mechanismus zugrunde, den ich kürzlich für Oxydation durch O_2 entwickelt habe [Mh. Chem. **85**, 722 (1954)], so dürften sich folgende Reaktionslinien zur genannten Bruttoreaktion vereinigen:



* Die Pfeile bedeuten Reaktionsrichtung ohne Rücksichtnahme auf fallweise Gleichgewichtseinstellung.

$$k_2 = 7,0 \text{ ((Mol/l)}^{-1}; \text{ min}^{-1}; 25^\circ \text{ C});$$

der Temperaturkoeffizient (per 10°) wurde zu 1,8 ermittelt, so daß, behufs Vergleiches auf 0° C umgerechnet,

$$(k_2)_{0^\circ} = \frac{7,0}{4,3} = 1,6.$$

Dieser Zahlenwert ist von dem von k_1 ($\doteq 55$) so sehr verschieden, daß der Wirkungsweise der Salpetrigsäure bei den beiden in Rede stehenden Umsetzungen nicht die gleiche Salpetrigsäurereaktion zugeschrieben werden kann.

Da es nun im Hinblick auf die leichte Oxydierbarkeit von NO sehr naheliegend ist, daß es der Schritt (A) und nicht der Schritt (B) ist, über den die HNO_2 -Oxydation verläuft⁵, wie dies auch von *Reinders* und *Vles* angenommen wird, so muß dem Diazotierungsvorgang der Schritt (B) zugeordnet werden.

Die Entscheidung fällt mithin zugunsten desjenigen Mechanismus, der von *E. D. Hughes*, *C. K. Ingold* und *J. H. Ridd* und von *H. Schmid* und Mitarbeitern entwickelt worden ist.

Zur Kenntnis der Elektrophorese.

1., kurze Mitteilung: Apparative Schwierigkeiten und Fehlerquellen der Papierelektrophorese.
Trennung von organischen Säuren.

Von

H. Berbalk.

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 17. November 1954.)

In neuester Zeit hat die von *Th. Wieland* und *E. Fischer*¹ entwickelte Papierelektrophorese (PE) als Modifikation der seit langem bekannten Elektrophorese allgemeine Beachtung als selbständiges Verfahren sowie als wertvolle Ergänzung der Papierchromatographie gefunden. Die PE benützt die Wanderung geladener Teilchen im elektrischen Potentialfeld zur Auftrennung und Analyse von Substanzgemischen, wobei Filterpapier als Stabilisator der erreichten Endlage der Stoffe Verwendung findet.

Daß die PE trotz großer Vorteile bisher nur auf relativ wenigen Gebieten eine vorherrschende Stellung gewinnen konnte, ist vor allem auf apparative Unzulänglichkeiten und die oftmals falschen Vorstellungen über ihre Grundlagen zurückzuführen.

¹ *Th. Wieland* und *E. Fischer*, *Naturwiss.* **35**, 29 (1948).