

## Kinetik und Mechanismus der Diazotierung. VII<sup>1</sup>.

Von  
**Hermann Schmid.**

Aus dem Institute of Chemical Technology of the University Alexandria.

(Eingelangt am 28. Dezember 1953.)

Es wird das allgemeine Reaktionsschema für die aromatische, aliphatische und anorganische Diazotierung aufgestellt und diskutiert. Die Geschwindigkeiten des bei der Diazotierung auftretenden Zwischenions  $\text{H}_2\text{NO}_2^+$  mit Nitrit- und Nitration werden miteinander verglichen. Das Reaktionsschema der Salpetrigsäure-Salpetersäure-Stickoxyd-Reaktion wird durch Teilreaktionen mit  $\text{H}_2\text{NO}_2^+$  erweitert. Die Geschwindigkeit der Nitrosylbromidhydrolyse wird berechnet. Die Geschwindigkeitskoeffizienten der Nitrosierung von aromatischen, aliphatischen und anorganischen Aminen (in nicht ionisierter Form) durch Distickstofftrioxyd, Nitrosylchlorid, Nitrosylbromid, Nitrosylschwefelsäure werden berechnet und untereinander verglichen.

*H. Schmid* und *G. Muhr*<sup>1</sup> fanden für die Diazotierung des Anilins in einem Bereiche größeren Schwefelsäureüberschusses (0,1 bis 0,2 Mol pro Liter) die Geschwindigkeitsgleichung<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Vorausgehende Veröffentlichungen des Verfassers, die die Kinetik der Diazotierung zum Gegenstande haben, sind: I. *H. Schmid* und *G. Muhr*, Über den Mechanismus der Diazotierung. Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 421 (1937). — II. *H. Schmid*, Über katalytisch-polare Stoffe. Z. Elektrochem. **43**, 626 (1937). — III. *H. Schmid*, Kinetische Methode der Substitution, ein Verfahren zur Ermittlung besonders kurzlebiger Zwischenstoffe. Atti X Congr. int. Chim., Roma, II, 484 (1938). — IV. *H. Schmid* und *A. Woppmann*, Kinetik und Mechanismus der Diazotierung, Mh. Chem. **83**, 346 (1952). — V. *H. Schmid* und *R. Pfeifer*, Reaktion von Ammoniumion mit salpetriger Säure in stark salzsauren Lösungen. Mh. Chem. **84**, 829 (1953). — VI. *H. Schmid* und *R. Pfeifer*, Reaktion von Glyciniumion mit salpetriger Säure in salzsaurer Lösung. Mh. Chem. **84**, 842 (1953).

<sup>2</sup> Unsere Geschwindigkeitsgleichung für die Diazotierung des Anilins in schwefelsaurer Lösung höheren Säuregehaltes ist analog der Geschwindigkeitsgleichung, die *Th. W. J. Taylor* für die Reaktion der salpetrigen Säure mit

$$\frac{d(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+)}{dt} = k \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+][\text{HNO}_2]^2}{[\text{H}^+]}. \quad (1)$$

Nach den Untersuchungen der Verfasser „tritt zum Unterschied von den höheren Säurekonzentrationen im niederen Wasserstoffionenbereiche das Geschwindigkeitsgesetz in keiner so einfachen Form in Erscheinung“. So fanden sie, „daß unter einer Säurekonzentration 0,05 Mol pro Liter Vermehrung der Aniliniumionen eine Geschwindigkeitsänderung hervorruft, die weit hinter der Proportionalität zurückbleibt“<sup>3</sup>. „Die Ordnung der Reaktionspartner Anilinsalz und salpetrige Säure und die der H<sup>+</sup>-Ionen stehen in funktioneller Beziehung zur H<sup>+</sup>-Konzentration“<sup>4, 5</sup>.

Um den genauen Zusammenhang zwischen der Wasserstoffionkonzentration und der Ordnung der Reaktionspartner bei der Diazotierung zu ermitteln, haben *H. Schmid* und *A. Woppmann*<sup>1</sup> die Kinetik der Diazotierung des Anilins in der starken, einbasischen Salpetersäure von der Wasserstoffionkonzentration  $5 \cdot 10^{-4}$  bis 0,2 und in Nitritpuffergemischen mit einer Wasserstoffionkonzentration in der Größenordnung von  $10^{-6}$  bis  $10^{-5}$  untersucht. Alle Versuchsergebnisse konnten durch die Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{d(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+)}{dt} = \frac{k_1 [\text{HNO}_2]^2 \cdot [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]}{k_2 [\text{H}^+] + [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]} \quad (2)$$

dargestellt werden. Bei höherer Konzentration der Wasserstoffionen geht dieses Zeitgesetz in das Geschwindigkeitsgesetz über, das *H. Schmid* und *G. Muhr* für die Diazotierung des Anilins bei höherer Konzentration an Schwefelsäure gefunden haben. Bei niedrigerer Wasserstoffionkonzentration geht das Zeitgesetz in die Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{d(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+)}{dt} = k_1 [\text{HNO}_2]^2 \quad (3)$$

über, wie es *E. D. Hughes*, *C. K. Ingold* und *J. H. Ridd*<sup>5</sup> für die Diazotie-

primären und sekundären aliphatischen Aminen gefunden hat (*Th. W. J. Taylor*, *J. Chem. Soc. London* **1928**, 1099; **1929**, 1897; *Th. W. J. Taylor* und *L. S. Price*, ebenda **1929**, 2052) und analog der Geschwindigkeitsgleichung, die *E. Abel*, *H. Schmid* und Mitarbeiter für die Stickstoffentwicklung bei der Reaktion der salpetrigen Säure mit Ammoniumion und Glyciniumion gefunden haben. *E. Abel*, *H. Schmid* und *J. Schafranik*, *Z. physik. Chem., Bodenst.-Festband* **510** (1931). — *E. Abel*, *H. Schmid* und *W. Sidon*, *Z. Elektrochem.* **39**, 863 (1933).

<sup>3</sup> *H. Schmid*, *Z. Elektrochem.* **43**, 627 (1937).

<sup>4</sup> *H. Schmid*, *Thermodynamik der Zwischenreaktionen. Z. Elektrochem.* **42**, 580 (1936).

<sup>5</sup> *E. D. Hughes*, *C. K. Ingold* und *J. H. Ridd* [*Nature* **166**, 642 (1950)] dürften die Befunde von *H. Schmid* und *G. Muhr* bei niedriger Wasserstoffionkonzentration übersehen haben, da sie schreiben: „die Verfasser scheinen anzunehmen, daß ihre Geschwindigkeitsgleichung bei niedrigerem Säuregehalte gelten würde, eine falsche Auffassung, die in manchen modernen Lehrbüchern aufscheint“.

rung verschiedener Aminperchlorate in Phthalatpufferlösungen und *H. Schmid* und *A. Woppmann*<sup>1</sup> für die Diazotierung von Anilin in Nitritpuffergemischen gefunden haben. Der Befund von *H. Schmid* und *G. Muhr*, daß die Ordnung der Reaktionspartner und die des Wasserstoffions eine Funktion der Wasserstoffionkonzentration ist, findet in der Gl. (2) seine quantitative Formulierung. Die Ordnung bezüglich des Aniliniumions steigt von niedriger zu höherer Wasserstoffionkonzentration von 0 bis 1. Im mittleren Bereiche der Wasserstoffionkonzentration ist sie zwischen 0 und 1, also ein echter Bruch. Die Ordnung des Wasserstoffions sinkt von niedriger Wasserstoffionkonzentration zu höherer Konzentration von 0 auf -1. Die Ordnung der salpetrigen Säure bleibt in dem untersuchten Bereiche der Wasserstoffionkonzentration 2. Eine Geschwindigkeitsgleichung mit salpetriger Säure in erster Ordnung haben *C. K. Ingold*, *E. D. Hughes* und Mitarbeiter<sup>6</sup> für die Diazotierung von o-Chloranilin bei extrem niedriger Salpetersäurekonzentration ( $10^{-4}$  Mol pro Liter) ermittelt<sup>7</sup>.

$$\frac{d(\text{C}_6\text{H}_4\text{ClNH}_2^+)}{dt} = \text{prop} [\text{C}_6\text{H}_4\text{ClNH}_2] [\text{H}^+] [\text{HNO}_2]. \quad (4)$$

*H. Schmid*, *G. Muhr* und *V. Schubert*<sup>1, II</sup> fanden, daß Chlorion und Bromion die Diazotierung des Anilins katalysieren und stellten als erste das Zeitgesetz dieser Katalysen auf:

$$\frac{d(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+)}{dt} = \kappa [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+] [\text{HNO}_2] [\text{Hlg}^-]. \quad (5)^8$$

*H. Schmid* und *R. Pfeifer*<sup>1, III, V, VI</sup> fanden das gleiche Zeitgesetz für die Halogenionkatalyse der Stickstoffentwicklung bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Ammoniumion und auf Glyciniumion. *C. K. Ingold*, *E. D. Hughes* und Mitarbeiter<sup>6</sup> konnten für die Bromionkatalyse der Diazotierung von o-Chloranilin bei extrem niedriger Wasserstoffionkonzentration die Geschwindigkeitsgleichung

$$v = \text{prop} [\text{Br}^-] [\text{HNO}_2] [\text{H}^+] \quad (6)$$

verifizieren.

<sup>6</sup> *C. K. Ingold*, Bull. soc. chim. France, 5. série 19, 667 (1952).

<sup>7</sup> Diese Geschwindigkeitsgleichung ist identisch mit der, die *J. H. Dusenbury* und *R. E. Powell* [J. Amer. Chem. Soc. 73, 3266, 3269 (1951)] für die Reaktion zwischen salpetriger Säure und Ammoniumion bzw. Methylamin in Phosphatpuffern (mit Zusatz von Natriumperchlorat und Natriumchlorid zur Aufrechterhaltung gleicher ionaler Konzentration) eruiert haben. Da diese Verfasser aber den Einfluß der Phosphorsäure und der zugesetzten Salze nicht näher untersuchten, sind ihre Ergebnisse als noch nicht sichergestellt anzusehen. Siehe *A. T. Austin*, *E. D. Hughes*, *C. K. Ingold* und *J. H. Ridd*, J. Amer. Chem. Soc. 74, 555 (1952).

<sup>8</sup> [Hlg<sup>-</sup>] ist [Cl<sup>-</sup>] bzw. [Br<sup>-</sup>].

Geschwindigkeitsgleichung (1) läßt sich in die Form

$$\frac{d(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+)}{dt} = k^* [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2] [\text{N}_2\text{O}_3] \quad (7)$$

umwandeln. Dieses Zeitgesetz bringt zum Ausdruck, daß die zeitbestimmende Reaktion der Umsatz zwischen freiem Anilin und Distickstofftrioxyd ist, eine Reaktion, die bereits *E. Bamberger*<sup>9</sup> als Diazotierungsweg



annahm. Die Deutung der Geschwindigkeitsgleichung von *H. Schmid* und *G. Muhr* in dem Sinne, daß die zeitbestimmende Reaktion der Diazotierung die Nitrosierung des freien Anilins durch Distickstofftrioxyd ist, geht auf *L. P. Hammett*<sup>10</sup> zurück. Auch *M. J. S. Dewar*<sup>11</sup> legt seinen elektronentheoretischen Erörterungen des Diazotierungsprozesses diese Interpretation der Geschwindigkeitsgleichung zugrunde. *E. D. Hughes*, *C. K. Ingold* und *J. H. Ridd*<sup>5</sup> sehen in dem Zeitgesetz bei sehr niedriger Wasserstoffionkonzentration [Gl. (3)] die Gleichung der Geschwindigkeit, mit der salpetrige Säure zu Distickstofftrioxyd reagiert. Bei niedriger Wasserstoffionkonzentration ist wegen des hohen Gehaltes an freiem Anilin die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Distickstofftrioxyd und freiem Anilin so groß, daß der Umsatz der salpetrigen Säure zu Distickstofftrioxyd zeitbestimmend ist. So werden beide Grenzesetze, die die Geschwindigkeitsgleichung von *H. Schmid* und *A. Woppmann*<sup>1</sup> involviert, auf die Reaktion zwischen Distickstofftrioxyd und freiem Amin zurückgeführt.

Die Geschwindigkeitsgleichung von *H. Schmid*, *G. Muhr* und *V. Schubert*<sup>1</sup> für die Chlorion- bzw. Bromionkatalyse der Diazotierung [Gl. (5)] läßt sich in die Form umwandeln:

$$\frac{d(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+)}{dt} = \kappa' [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2] [\text{NOHlg}]. \quad (8)$$

Das Zeitgesetz in dieser Form beinhaltet den Reaktionsmechanismus, den *Hammett*<sup>10</sup> auf Grund unserer kinetischen Ergebnisse zuerst aufstellte:



*C. K. Ingold*, *E. D. Hughes* und Mitarbeiter<sup>6</sup> sehen in Gl. (6) die Bildungsgeschwindigkeit des Nitrosylbromids, das mit dem freien o-Chloranilin (von höherer Konzentration in schwach saurer Lösung) sehr rasch reagiert.

<sup>9</sup> *E. Bamberger*, Ber. dtsh. chem. Ges. **27**, 1948 (1894).

<sup>10</sup> *L. P. Hammett*, Physical Organic Chemistry. New York-London: Mc. Craw-Hill Book Company. 1940.

<sup>11</sup> *M. J. S. Dewar*, The Electronic Theory of Organic Chemistry, S. 181. Oxford: Clarendon Press. 1949.

Geschwindigkeitsgleichungen (5) und (6) werden also auf Nitrosylhalogenid als Nitrosierungsmittel zurückgeführt.

*C. K. Ingold*<sup>6</sup> interpretiert das Zeitgesetz der Diazotierung von *o*-Chloranilin bei extrem niedriger Salpetrigsäurekonzentration [Gl. (4)] in der Weise, daß salpetrige Säure als nucleophile Substanz sich mit Wasserstoffion sehr rasch ins Gleichgewicht setzt unter Bildung von Nitrosoacidiumion  $\text{H}_2\text{NO}_2^+$ , das unter Nitrosierung des freien Amins weiter reagiert.

Gl. (3) formt er in Analogie zur Gl. (6) in die Geschwindigkeitsbeziehung:

$$v = \text{prop}' [\text{HNO}_2] [\text{H}^+] [\text{NO}_2^-] \quad (9)$$

um. In den Gl. (6) und (9) sieht er die Reaktionen des Nitrosoacidiumions  $\text{H}_2\text{NO}_2^+$ , das mit salpetriger Säure und Wasserstoffion im vorgelagerten Gleichgewichte steht, zu Nitrosylbromid bzw. zu Distickstofftrioxyd. *J. Kenner*<sup>12</sup> macht schon die Annahme, daß salpetrige Säure — bevor es sich weiter umsetzt — als nucleophile Substanz zunächst mit dem Wasserstoffion reagiert.

Auf Grund der vorliegenden Befunde erweitert *H. Schmid* den Reaktionsmechanismus, den er in seiner Abhandlung: „Kinetik und Mechanismus der Diazotierung VI“<sup>11</sup> aufstellte, zu dem nachfolgenden allgemeinen Reaktionsmechanismus der Diazotierung, der allen bisherigen kinetischen Ergebnissen Rechnung trägt:

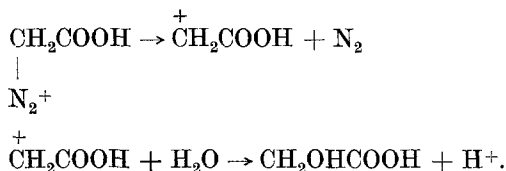
1.  $\text{RNH}_3^+ \rightleftharpoons {}^{13}\text{RNH}_2 + \text{H}^+$ ,
2.  $\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + \text{H}^+$ ,
3.  $\text{HNO}_2 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{NO}_2^+$ ,
4.  $\text{H}_2\text{NO}_2^+ + \text{NO}_2^- \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ,
5.  $\text{H}_2\text{NO}_2^+ + \text{Anion} \rightleftharpoons \text{Nitrosylsalz} + \text{H}_2\text{O}$ ,
6.  $\text{H}_2\text{NO}_2^+ + \text{RNH}_2 \rightarrow \text{RNHNO} + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$ ,
7.  $\text{N}_2\text{O}_3 + \text{RNH}_2 \rightarrow \text{RNHNO} + \text{HNO}_2$ ,
8.  $\text{Nitrosylsalz} + \text{RNH}_2 \rightarrow \text{RNHNO} + \text{H}^+ + \text{Anion}$ ,
9.  $\text{RNHNO} \rightarrow \text{RN}_2\text{OH}$ ,
10.  $\text{RN}_2\text{OH} \rightarrow \text{RN}_2^+ + \text{OH}^-$ ,
11.  $\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$ ,

In diesem allgemeinen Reaktionsschema kann R ein Aryl, ein Alkyl oder beispielsweise H sein. Das Reaktionsschema umfaßt also die

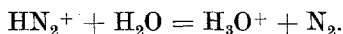
<sup>12</sup> *J. Kenner*, *J. Chem. and Ind.* **60**, 443 (1941).

<sup>13</sup> Zeichen für „laufende Gleichgewichte“ (Gleichgewichte von Zwischenreaktionen). *A. Skrabal*, *Z. Elektrochem.* **40**, 235 (1934).

aromatischen, aliphatischen und anorganischen Diazotierungen. Zum Unterschiede von den aromatischen Diazoniumionen sind die Diazoniumionen Alkyl·N<sub>2</sub><sup>+</sup> und HN<sub>2</sub><sup>+</sup> sehr unbeständig. Zum Beispiel schließen sich im Falle des Glycins<sup>11</sup> die folgenden Teilreaktionen an die obigen Folgereaktionen an:



Im Falle der Diazotierung des Ammoniumions reagiert das Diazoniumion HN<sub>2</sub><sup>+</sup> mit Wasser unter Entwicklung von Stickstoff<sup>111</sup>:



Die Folgerung, daß HN<sub>2</sub><sup>+</sup> zwischenzeitlich auftritt, wird aus der kinetischen Methode der Substitution von *H. Schmid*<sup>1111</sup> gezogen. Das Verfahren macht sich die Tatsache zunutze, daß Zwischensubstanzen, die wegen ihrer großen Kurzlebigkeit einer direkten Untersuchung unzugänglich sind, durch Einführung bestimmter Atomgruppen weitgehend stabilisiert werden können. Substitution in Zwischensubstanzen erfolgt in der Weise, daß die Reaktion mit substituierten Ausgangsstoffen durchgeführt wird. Aus dem Zeitgesetz der Reaktion mit substituierten Ausgangsstoffen wird auf üblichem Wege der Mechanismus der Bildung des stabilisierten Zwischenproduktes abgeleitet und aus der Analogie mit dem Geschwindigkeitsgesetz der Reaktion mit unsubstituierten Ausgangsstoffen auf Zusammensetzung und Bildungsweise der besonders kurzlebigen Zwischensubstanz geschlossen. In vorliegendem Falle wird HN<sub>2</sub><sup>+</sup> durch Substitution des Wasserstoffatoms durch die Phenylgruppe stabilisiert. Der Ersatz des Wasserstoffatoms durch die Phenylgruppe erfolgt in der Weise, daß in den einen Reaktanten — das Ammoniumion — die Phenylgruppe eingeführt wird. Aus der Analogie der Geschwindigkeitsgleichungen der Reaktion zwischen Aniliniumion und salpetriger Säure bis zu dem Diazoniumion C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup> mit den Geschwindigkeitsgleichungen der Reaktion von Ammoniumion mit salpetriger Säure wird auf die Existenz des kurzlebigen Zwischenions HN<sub>2</sub><sup>+</sup> in der letztgenannten Reaktion geschlossen.

In der gleichen Weise führt die kinetische Methode der Substitution zur Folgerung, daß Nitrosamin bei der Diazotierung zwischenzeitlich entsteht. RNHNO kann durch Ersatz des Wasserstoffatoms durch die Methylgruppe stabilisiert werden. Die Substitution erfolgt in der Weise, daß der Umsatz der salpetrigen Säure mit dem methylierten Reaktanten RNH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup> vorgenommen wird. Die Gesetzmäßigkeit des zeitlichen

Ablaufes bis zum stabilisierten Nitrosamin ist analog der der Diazotierung, daher ergibt sich nach der kinetischen Methode der Substitution, daß Nitrosamin Zwischensubstanz bei den Diazotierungsreaktionen ist<sup>14</sup>.

Aus dem Reaktionsschema ist ersichtlich, daß in einer sauren Salpetrigsäurelösung 3 Nitrosierungsmittel zugegen sind:  $\text{H}_2\text{NO}_2^+$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$  und das Nitrosylsalz, das durch Umsatz von  $\text{H}_2\text{NO}_2^+$  mit dem Anion der Säure entsteht<sup>15</sup>.

Durch Anwendung des Stationaritätsprinzips für Distickstofftrioxyd und Nitrosylsalz führt der obige Reaktionsmechanismus zu nachfolgender Geschwindigkeitsgleichung:

$$\frac{d(\text{RN}_2^+)}{dt} = T_1 + T_2 + T_3,$$

$$T_1 = k_6 K_1 K_3 [\text{RNH}_3^+] [\text{HNO}_2],$$

$$T_2 = \frac{k_4 k_7 K_1 K_2 K_3 [\text{RNH}_3^+] [\text{HNO}_2]^2}{k_4' [\text{H}^+] + k_7 K_1 [\text{RNH}_3^+]},$$

$$T_3 = \frac{k_5 k_8 K_1 K_3 [\text{RNH}_3^+] [\text{HNO}_2] [\text{H}^+] [\text{Anion}]}{k_5' [\text{H}^+] + k_8 K_1 [\text{RNH}_3^+]}$$

Die eckig geklammerten Symbole sind die wirklichen Konzentrationen in Molen pro Liter Lösung<sup>16</sup>.  $k$  mit der jeweiligen Nummer als Index ist der Geschwindigkeitskoeffizient der Teilreaktion, die durch die Nummer im Reaktionsschema gekennzeichnet ist, in der Richtung von links nach rechts. Die gestrichelten  $k$  sind die Geschwindigkeitskoeffizienten der Teilreaktionen in der Richtung von rechts nach links.  $K$  sind die Konstanten der laufenden Gleichgewichte, also:

$$K_1 = \frac{[\text{RNH}_2] [\text{H}^+]}{[\text{RNH}_3^+]},$$

$$K_2 = \frac{[\text{NO}_2^-] [\text{H}^+]}{[\text{HNO}_2]},$$

$$K_3 = \frac{[\text{H}_2\text{NO}_2^+]}{[\text{HNO}_2] [\text{H}^]}.$$

Ist die Geschwindigkeit der Nitrosierung durch  $\text{H}_2\text{NO}_2^+$  sehr viel größer als die der Nitrosierungsreaktionen (7) und (8), so erhalten wir

$$\frac{d(\text{RN}_2^+)}{dt} = T_1,$$

also die Geschwindigkeitsgleichung, die *Ingold, Hughes* und Mitarbeiter<sup>6</sup> bei der Diazotierung des o-Chloranilins bei extrem niedriger Salpetrigsäurekonzentration eruiert haben. Überwiegt die Geschwindigkeit der

<sup>14</sup> Siehe das Geschwindigkeitsgesetz der Nitrosierung von Dimethylamin. *Th. W. J. Taylor* und *L. S. Price*, *J. Chem. Soc. London* 1929, 2052.

<sup>15</sup> Salpetrige Säure selbst konnte als Nitrosierungsmittel nicht eruiert werden. Siehe *C. K. Ingold*, Anm. 6.

<sup>16</sup> Über die Einführung der Aktivitätskoeffizienten in die Geschwindigkeitsgleichung siehe *H. Schmid* und *R. Pfeifer*, Anm. 1, V und VI.

Nitrosierung durch Distickstofftrioxyd über die der Reaktionen (6) und (8), so ergibt sich das Geschwindigkeitsgesetz, das *H. Schmid* und *A. Woppmann*<sup>1</sup> gefunden haben. Wenn außerdem die Geschwindigkeit der Gegenreaktion 4 sehr viel größer ist als die der Reaktion 7, wenn also

$$k_4' [\text{N}_2\text{O}_3] \gg k_7 K_1 [\text{N}_2\text{O}_3] \frac{[\text{RNH}_3^+]}{[\text{H}^+]},$$

geht der Geschwindigkeitsterm  $T_2$  in das Zeitgesetz über, das *H. Schmid* und *G. Muhr*<sup>1</sup> für die Diazotierung des Anilins bei größerer Säurekonzentration aufdeckten. Ist hingegen die Geschwindigkeit der Gegenreaktion 4 sehr viel kleiner als die der Reaktion 7, so entartet der Geschwindigkeitsterm  $T_2$  in das Zeitgesetz 3, das *E. D. Hughes*, *C. K. Ingold* und *J. H. Ridd*<sup>5</sup> und *H. Schmid* und *A. Woppmann*<sup>1</sup> beobachteten. Falls die Geschwindigkeit der Nitrosierung durch das Nitrosylsalz über die Geschwindigkeiten der Nitrosierungen 6 und 7 dominiert, resultiert der Geschwindigkeitsterm  $T_3$ . Ist außerdem die Gegenreaktion des Umsatzes 5 sehr viel rascher als die Reaktion 8, ist also

$$k_5' [\text{Nitrosylsalz}] \gg k_8 [\text{Nitrosylsalz}] \cdot K_1 \frac{[\text{RNH}_3^+]}{[\text{H}^+]},$$

so ergibt sich das Geschwindigkeitsgesetz der Anionkatalyse, das *H. Schmid* und Mitarbeiter (*G. Muhr*, *V. Schubert* und *R. Pfeifer*<sup>1</sup>) für die Chlorion- beziehungsweise Bromionkatalyse der aromatischen, aliphatischen und anorganischen Diazotierung aufzeigten. Ist aber die Geschwindigkeit der Reaktion 8 sehr viel größer als die der Gegenreaktion 5, so entartet der Geschwindigkeitsterm  $T_3$  zu Gl. (6), die *C. K. Ingold*, *E. D. Hughes* und Mitarbeiter<sup>6</sup> bei der Diazotierung des o-Chloranilins bei extrem niedriger Wasserstoffionkonzentration in bromwasserstoffsaurer Lösung beobachtet haben. Das Zeitgesetz, das durch die Geschwindigkeitsterme  $T_1$ ,  $T_2$  und  $T_3$  gekennzeichnet ist, umfaßt somit alle bisher gefundenen Geschwindigkeitsgleichungen der Diazotierung. Da die Diazotierung praktisch nicht bei extrem niedriger Salpetrigsäurekonzentration und extrem niedriger Wasserstoffionkonzentration vorgenommen wird, vereinfacht sich die Geschwindigkeitsgleichung zu:

$$\frac{d(\text{RN}_2^+)}{dt} = k \frac{[\text{RNH}_3^+][\text{HNO}_2]^2}{[\text{H}^+]} + \varkappa [\text{RNH}_3^+][\text{HNO}_2][\text{Anion}],$$

wie sie *H. Schmid* und *G. Muhr*<sup>1</sup> zuerst aufstellten.

*H. Schmid* und *A. Woppmann*<sup>1</sup> fanden für die Geschwindigkeit der Reaktion



bei 0° C

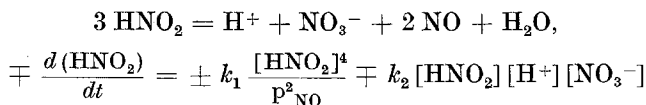
$$\frac{d(\text{N}_2\text{O}_3)}{dt} = 55 [\text{HNO}_2]^2$$



und nach Transformierung in die Geschwindigkeitsgleichung (9) mit Hilfe der von *H. Schmid*, *R. Marchgraber* und *F. Dunkl*<sup>17</sup> bestimmten Dissoziationskonstante der salpetrigen Säure bei 0° C ( $3,5 \cdot 10^{-4}$ )

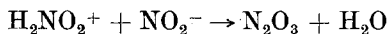
$$\frac{d(\text{N}_2\text{O}_3)}{dt} = 1,57 \cdot 10^5 [\text{HNO}_2][\text{H}^+][\text{NO}_2^-].$$

In der Geschwindigkeitsgleichung der von *E. Abel*, *H. Schmid*<sup>18</sup> (unter teilweiser Mitwirkung von *S. Babad*) untersuchten Salpetersäure-Salpetersäure-Stickoxydreaktion

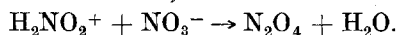


findet sich der Geschwindigkeitsterm  $k_2 [\text{HNO}_2][\text{H}^+][\text{NO}_3^-]$ . Ein Drittel desselben ist der Geschwindigkeitsterm der Distickstofftetroxydbildung aus Salpetersäure und salpetriger Säure<sup>19</sup>. Während der Term  $\text{prop}' [\text{HNO}_2][\text{H}^+][\text{NO}_2^-]$  die Geschwindigkeit der Distickstofftrioxydbildung aus Nitrosoacidiumion (das mit salpetriger Säure und Wasserstoffion ständig im Gleichgewichte steht) und Nitrition zum Ausdrucke bringt, entspricht der analoge Term  $\frac{k_2}{3} [\text{HNO}_2][\text{H}^+][\text{NO}_3^-]$  der Geschwindigkeit, mit der Nitrosoacidiumion mit Nitration zu Distickstofftetroxyd reagiert. *H. Schmid* errechnet für 0° C<sup>19</sup>  $\text{prop}'' = \frac{k_2}{3} = 0,053$ .

Die Geschwindigkeit der Reaktion



ist somit  $3 \cdot 10^6$ mal größer als die der Reaktion



Unter Einbeziehung des Nitrosoacidiumions in das gesamte Reaktions-

<sup>17</sup> *H. Schmid*, *R. Marchgraber* und *F. Dunkl*, Z. Elektrochem. **43**, 337 (1937).

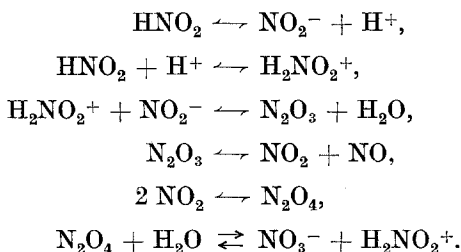
<sup>18</sup> *E. Abel* und *H. Schmid*, Z. physik. Chem. **132**, 55 (1928); **134**, 279 (1928); **136**, 430 (1928). — *E. Abel*, *H. Schmid* und *S. Babad*, ebenda **136**, 135, 419 (1928). — *H. Schmid*, ebenda, Abt. A **141**, 41 (1929).

<sup>19</sup>  $k_2$  bezieht sich auf die salpetrige Säure. Der Geschwindigkeitskoeffizient, der der Salpetersäure zugeordnet ist, ist nach der stöchiometrischen Gleichung



$\frac{k_2}{3}$ . Der Geschwindigkeitskoeffizient in bezug auf die Zwischensubstanz  $\text{N}_2\text{O}_4$  ist nach dem Reaktionsmechanismus ebenso groß wie derjenige, der der Salpetersäure zugeordnet ist. Siehe *H. Schmid*, Handbuch der Katalyse, herausgegeben von *G. M. Schwab*, Bd. II, S. 6. Wien: Springer-Verlag. 1940.  $k_2$  für 15° C 0,63, Temperaturkoeffizient für 10° C 2,5. Siehe *E. Abel*, *H. Schmid* und *E. Römer*, Z. physik. Chem., Abt. A **148**, 346 (1930).

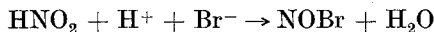
schema der Salpextrig-Salpetersäure-Stickoxydreaktion ergibt sich der nachfolgende Reaktionsmechanismus:



*C. K. Ingold*<sup>6</sup> gibt an, daß die Nitrosylbromidbildung aus Nitrosoacidiumion und Bromion  $\frac{8}{7}$ mal<sup>20</sup> so groß ist als die der Distickstofftrioxydbildung aus Nitrosoacidiumion und Nitrition. Unter Berücksichtigung des von *H. Schmid* und *A. Wopmann*<sup>1</sup> ermittelten Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion



bei 0° C, errechnet sich der Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktion



bei 0° C:

$$\frac{d(\text{NOBr})}{dt} = 1,8 \cdot 10^5 [\text{HNO}_2] [\text{H}^+] [\text{Br}^-].$$

*H. Schmid*, *K. Pinz* und *G. Ruess*<sup>21</sup> haben das Gleichgewicht der Nitrosylbromidhydrolyse bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Sie haben für

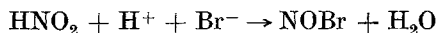
$$K = \frac{[\text{HNO}_2]^{a_{\text{H}^+}} \cdot a_{\text{Br}^-}}{[\text{NOBr}] \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

folgende Werte gefunden:

5° C . . . . .	37,4,
15° C . . . . .	26,8,
25° C . . . . .	19,6,
35° C . . . . .	14,6.

Daraus errechnet sich für 0° C  $K = 44,6$ .

Aus dem Zusammenhalt dieser Gleichgewichtskonstante der Nitrosylbromidhydrolyse mit dem Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion



<sup>20</sup> *C. K. Ingold* gibt in seiner Abhandlung (Anm. 6) die Temperatur, die seinen Resultaten zugeordnet ist, nicht an. Es wird hier angenommen, daß das Verhältnis  $\frac{8}{7}$  für 0° C gültig ist.

<sup>21</sup> Siehe Dissertation *K. Pinz*, Techn. Hochschule Wien (1942) und Dissertation von *G. Ruess*, Techn. Hochschule Wien (1941). Veröffentlichung erfolgt später.

ermittelt der Verfasser den Geschwindigkeitskoeffizienten der Nitrosylbromidhydrolyse



bei 0° C zu  $8 \cdot 10^6$ . Er ist in derselben Größenordnung wie der der Distickstofftetraoxydhydrolyse, der bei 25° C zwischen  $10^7$  und  $10^8$  liegt<sup>22</sup>.

Um die Geschwindigkeiten der verschiedenen Diazotierungsreaktionen miteinander vergleichen zu können, muß Gewähr gegeben sein, daß nur ein Nitrosierungsmittel für die Diazotierungsgeschwindigkeit ausschlaggebend ist, daß die Konzentration der nicht ionisierten Amine und der Nitrosierungsmittel bei allen zu vergleichenden Reaktionen dieselben sind und daß die Reaktionstemperatur die gleiche ist. So gibt der Geschwindigkeitskoeffizient  $k'$  der durch Transformierung der Gl. (1) gewonnenen Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{d(\text{RN}_2^+)}{dt} = k' [\text{RNH}_2] [\text{HNO}_2]^2$$

ein richtiges Bild über die Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten der Amine mit Distickstofftrioxyd. Zur Berechnung von  $k'$  stehen uns gegenwärtig die Daten in Kolumne 2 und 3 der nachfolgenden Tabelle 1 zur Verfügung.

$$K = \frac{[\text{RNH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{RNH}_2]}, \quad k = \frac{v[\text{H}^+]}{[\text{RNH}_2][\text{HNO}_2]^2},$$

$v$  ist die Reaktionsgeschwindigkeit (Zeit in Minuten).

Tabelle 1.  
25° C

Reaktionen von Distickstofftrioxyd mit	$K^{23}$		$k$		$k'$
Anilin <sup>1</sup> . . . . .	$3,89 \cdot 10^{-10}$	24	$4 \cdot 10^3$	25	$1,6 \cdot 10^8$
Aminoessigsäureäthylester <sup>2, 26</sup> . . . . .	$6,3 \cdot 10^{-8}$	27	$1,0 \cdot 10^{-1}$	2, 17	$6,3 \cdot 10^5$
Glycin <sup>2, 26</sup> . . . . .	$6,3 \cdot 10^{-8}$	28	$1,2 \cdot 10^{-1}$		$7,5 \cdot 10^5$ <sup>29</sup>
Ammoniak <sup>2</sup> . . . . .	$1,8 \cdot 10^{-5}$	30	$1,33 \cdot 10^{-4}$	2, 17	$2,4 \cdot 10^5$
n Propylamin <sup>3, 26</sup> . . . . .	$4,7 \cdot 10^{-4}$	31	$3,52 \cdot 10^{-4}$	2, 17	$1,7 \cdot 10^7$
Methylamin <sup>2, 26</sup> . . . . .	$5,0 \cdot 10^{-4}$	31, 32	$5,8 \cdot 10^{-4}$	2, 17	$2,9 \cdot 10^7$
Dimethylamin <sup>2</sup> . . . . .	$7,4 \cdot 10^{-4}$	31, 32	$3,25 \cdot 10^{-4}$	2, 17	$2,4 \cdot 10^7$

<sup>22</sup> H. Schmid, Handbuch der Katalyse, herausgegeben von G. M. Schwab, Bd. II, S. 12. Wien: Springer-Verlag. 1940.

<sup>23</sup> Siehe Landolt-Börnstein-Roth-Scheel, Physikalisch-chemische Tabellen. Berlin: Springer-Verlag. 1923 bis 1936.

<sup>24</sup> K. J. Pedersen, Kgl. Danske Vidensk. Selsk., math.-fysiske Medd. 14, 9 (1937), dort auch die frühere Literatur.

<sup>25</sup> Berechnet nach H. Schmid und A. Woppmann [Mh. Chem. 83, 363 (1952)]

Tabelle 2.

Reaktionen von Nitrosylchlorid mit	Temp. °C	$\alpha$		$\alpha'$	
Anilin <sup>1</sup> .....	0	142	33	$7 \cdot 10^{10}$	34
Glycin <sup>1V</sup> .....	25	0,1	35	$10^9$	36, 37
Ammoniak <sup>1V</sup> .....	25	$2 \cdot 10^{-3}$	38	$3 \cdot 10^9$	37, 39

$$k = \frac{k_1}{k_2} = \frac{55}{0,06} = 9,17 \cdot 10^2 \text{ für } 0^\circ \text{ C.}$$

Temperaturkoeffizient für  $k$  pro  $10^\circ \text{ C}$  1,8.

<sup>26</sup> A. T. Austin (J. Chem. Soc. London 1950, 149) hat gefunden, daß die Reaktionen der salpetrigen Säure mit aliphatischen Aminen zu Stickstoff von Nebenreaktionen begleitet sind. Da aber Th. W. J. Taylor (Anm. 2) für die aliphatischen Amine das gleiche Geschwindigkeitsgesetz wie H. Schmid und G. Muhr für Anilin gefunden hat, ist anzunehmen, daß die Nebenreaktionen unter den von Taylor eingehaltenen Versuchsbedingungen nicht in Erscheinung treten.

<sup>27</sup> L. Ebert, Z. physik. Chem. 121, 388 (1926).

$$^{28} 6,3 \cdot 10^{-8} = \frac{[(\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH})^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}]}$$

$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  ist das freie Amin, nicht das Zwitterion. Siehe L. Ebert, Z. physik. Chem. 121, 385 (1926). — Vgl. H. S. Harned und B. B. Owen, J. Amer. Chem. Soc. 52, 5091 (1930). — B. B. Owen, ebenda 56, 24 (1934).

<sup>29</sup>  $k'$  ist der Geschwindigkeitskoeffizient der Nitrosierung des unionisierten Glycins, nicht des Zwitterions. Berechnung nach den Daten von L. Ebert, Anm. 28.

<sup>30</sup> B. B. Owen, J. Amer. Chem. Soc. 56, 2785 (1934). — D. H. Everett und W. F. K. Wynne Jones, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A 169, 190 (1938).

<sup>31</sup> G. Bredig, Z. physik. Chem. 13, 191 (1894).

<sup>32</sup> H. S. Harned und R. A. Robinson, J. Amer. Chem. Soc. 50, 3174 (1928). — D. H. Everett und W. F. K. Wynne Jones, Trans. Faraday Soc. 35, 1380 (1939).

<sup>33</sup> H. Schmid und G. Muhr, Anm. 1 I. Tabelle 4 für 0,4 n HCl.

<sup>34</sup> Für die Berechnung von  $\alpha'$  bei  $0^\circ \text{ C}$ :

$$\frac{{}^3\text{HNO}_2 \cdot {}^3\text{H}^+ \cdot {}^3\text{Cl}^-}{{}^3\text{NOCl} \cdot {}^3\text{H}_2\text{O}} = 1800,$$

berechnet aus den Resultaten von H. Schmid und K. Ableidinger.  $K = 1150$  ( $15^\circ \text{ C}$ ),  $K = 1540$  ( $5^\circ \text{ C}$ ). Siehe Dissertation K. Ableidinger, Techn. Hochschule Wien (1941). Veröffentlichung erfolgt später. Aktivitätskoeffizient der 0,4 n Salzsäure 0,776. H. S. Harned und R. W. Ehlers, J. Amer. Chem. Soc. 54, 1350 (1932); 55, 652, 2179 (1933).

$$\frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2][\text{H}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]} = 6,3 \cdot 10^{-6}$$

für die ionale Konzentration 0,8. Nach H. Schmid und A. Aboul Seoud. Veröffentlichung erfolgt später.

<sup>35</sup> H. Schmid und R. Pfeifer, Anm. 1 VI. Tabelle 2 für  $(\text{HCl}) = 1$ .

<sup>36</sup>  $\alpha'$  ist der Geschwindigkeitskoeffizient der Nitrosierung des unionisierten Glycins, nicht des Zwitterions.

Die Tabellen 2 und 3 geben eine Übersicht über die Geschwindigkeitskoeffizienten einiger Reaktionen von Nitrosylchlorid bzw. Nitrosylbromid mit Aminen.

$$\kappa = \frac{v}{[\text{RNH}_3^+][\text{HNO}_2][\text{Hlg}^-]}, \quad \kappa' = \frac{v}{[\text{RNH}_2][\text{NOHlg}]},$$

$v$  ist die Reaktionsgeschwindigkeit (Zeit in Minuten).

Tabelle 3.

Reaktionen von Nitrosylbromid mit	Temp. °C	$\kappa$		$\kappa'$	
Anilin <sup>1</sup> II .....	0	1,8 · 10 <sup>4</sup>	40	1,6 · 10 <sup>11</sup>	41
Ammoniak <sup>1</sup> III .....	25	4,1 · 10 <sup>-2</sup>	42	1,9 · 10 <sup>9</sup>	43

Tabelle 4.

Reaktion von Ammoniak mit	25° C			
	$\kappa$		$\kappa'$	
NOCl <sup>1</sup> V .....	2 · 10 <sup>-3</sup>	38	3 · 10 <sup>9</sup>	37, 39
NOBr <sup>1</sup> III .....	4,1 · 10 <sup>-2</sup>	42	1,9 · 10 <sup>9</sup>	43

Gleichgewicht  $(\text{H}_3\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH})^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} + \text{H}^+$  berechnet nach *L. Ebert* und *H. S. Harned* und *B. B. Owen*. Siehe Anm. 28.

<sup>37</sup> Gleichgewicht:  $\frac{{}^a\text{HNO}_2 \cdot {}^a\text{H}^+ \cdot {}^a\text{Cl}^-}{{}^a\text{NOCl} \cdot {}^a\text{H}_2\text{O}} = 880, 25^\circ \text{C.}$  nach *H. Schmid* und

*A. Maschka*, Z. physik. Chem., Abt. B 49, 171 (1941).

<sup>38</sup> *H. Schmid* und *R. Pfeifer*, Anm. I V. Tabelle 1.  $\kappa$  für die ionale Konzentration  $j = 4$ .

<sup>39</sup> Da das Gleichgewicht der Reaktion  $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$  für die ionale Konzentration  $j = 4$  nicht bekannt ist, wurde die Gleichgewichtskonstante für hochverdünnte Lösungen in die Berechnung von  $\kappa'$  eingesetzt, daher ist  $\kappa'$  nur in der Größenordnung richtig.

<sup>40</sup> In 0,1 m Schwefelsäure.

<sup>41</sup> Für die Berechnung von  $\kappa'$ : Gleichgewichtskonstante der Nitrosylbromidhydrolyse für 0° C  $K = 44,6$  nach *H. Schmid* und *K. Pinz*, siehe S. 433. Aktivitätskoeffizient von 0,1 m HBr  $\gamma = 0,812$  in die Berechnung der Nitrosylbromidkonzentration eingesetzt. *H. S. Harned*, *A. S. Keston* und *J. G. Donelson*, J. Amer. Chem. Soc. 58, 989 (1936).

$$\frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2][\text{H}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]} = 7,55 \cdot 10^{-6}$$

für die ionale Konzentration  $j = 0,2$  und 0° C. Berechnet nach *H. Schmid* und *A. Aboul Seoud*. Vgl. Anm. 34.

<sup>42</sup> *H. Schmid* und *R. Pfeifer*, Atti X Congr. int. Chim. Roma II, 490 (1938).

<sup>43</sup> Berechnung der Nitrosylbromidhydrolyse siehe S. 433. Aktivitätskoeffizient für 1 m HBr 0,871; *H. S. Harned*, *A. S. Keston* und *J. G. Donelson*, Anm. 41. Hinsichtlich des Gleichgewichtes  $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$  siehe Anm. 39.

In den Tabellen 4 und 5 sind die Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktionen von Ammoniak mit den Nitrosylhalogeniden und Nitrosylschwefelsäure und in Tabelle 6 die Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion von Anilin mit den Nitrosylhalogeniden zusammengestellt.

Tabelle 5.

25° C; analytische Konzentration der salpetrigen Säure (HNO <sub>2</sub> ) = 0,0100							
Reaktion von Ammoniak	[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ]	[Cl <sup>-</sup> ]	[HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	[H <sup>+</sup> ]	<i>j</i>	<i>v</i> · 10 <sup>6</sup> <sup>44</sup>	$\bar{k}$ <sup>44</sup>
mit Nitrosylchlorid <sup>45</sup>	1,00	4,06	—	3,05	8,1	189	1,1
	1,00	5,97	—	4,96	11,9	302	0,4
mit Nitrosylschwefelsäure	A <sup>46</sup>	2,00	—	5,00	2,99	10,0	5,6
	B <sup>47</sup>	1,00	—	5,07	4,06	10,1	7,5
	C <sup>47</sup>	1,00	—	4,45	3,44	8,9	11,5

Tabelle 6.

0° C			
Reaktion von Anilin mit	<i>x</i>	<i>x'</i>	
Nitrosylchlorid <sup>1</sup> I	1,42 · 10 <sup>2</sup>	33	7 · 10 <sup>10</sup>
Nitrosylbromid <sup>1</sup> II	1,8 · 10 <sup>4</sup>	40	1,6 · 10 <sup>11</sup>

Die Gegenüberstellung der kinetischen Daten in den Tabellen 1 bis 3 zeigt, daß die Nitrosierung des aromatischen Amins Anilin im Vergleich

$${}^{44} \bar{k} = \frac{v [\text{H}^+]}{[\text{NOCl}] [\text{NH}_4^+]} \text{ bzw. } \frac{v [\text{H}^+]}{[\text{NOHSO}_4] [\text{NH}_4^+]}$$

*v* ist die Reaktionsgeschwindigkeit (Zeit in Minuten). Da das Gleichgewicht der Reaktion  $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$  bei höheren Elektrolytkonzentrationen nicht bekannt ist, wird der Vergleich der Geschwindigkeitskoeffizienten  $\bar{k}$  bei analoger Substratzusammensetzung gezogen. Die Bestimmung dieses Gleichgewichtes in höherer Elektrolytkonzentration wird vorgenommen werden.

<sup>45</sup> *H. Schmid* und *R. Pfeifer*, Anm. I V, Tabelle 1.

<sup>46</sup> *H. Schmid* und *J. Kund*. Diplomarbeit von *J. Kund* an der Techn. Hochschule in Wien (1938).

<sup>47</sup> Fortführung der Arbeit von *H. Schmid* und *J. Kund* durch *A. Maschka*, Mh. Chem. 84, 872 (1953). In dieser Veröffentlichung wurde das Gleichgewicht der Nitrosylschwefelsäurehydrolyse für 25° C berechnet:

$$\frac{[\text{HNO}_2] \cdot {}^3\text{H}_2\text{SO}_4}{[\text{NOHSO}_4] \cdot {}^3\text{H}_2\text{O}} = 3,35 \cdot 10^4.$$

Berechnung der in Tabelle 5 verzeichneten Schwefelsäureversuche wie bei *H. Schmid* und *R. Pfeifer*, Anm. 45. Aktivitätskoeffizienten der Schwefelsäure und des Wassers in Schwefelsäurelösungen siehe: *H. S. Harned* und *W. J. Hamer*, J. Amer. Chem. Soc. 57, 27 (1935). — *S. Shankman* und *A. R. Gordon*, ebenda 61, 2370 (1939). — *R. A. Robinson*, Trans. Faraday Soc. 35, 1229 (1939).

zu der Nitrosierung des Ammoniaks und der aliphatischen Amine mit wesentlich größerer Geschwindigkeit abläuft, ob nun das Nitrosierungsmittel Stickstofftrioxyd, Nitrosylchlorid oder Nitrosylbromid ist. Die Geschwindigkeitskoeffizienten  $k'$  in Tabelle 1 zeigen keinen offensichtlichen Zusammenhang mit der Basenstärke der Amine, die als Maß für die nucleophile Tendenz des einsamen Elektronenpaares am Aminstickstoff angesehen wird. Es ist also in den bis jetzt vorliegenden Daten die ausschlaggebende Bedeutung, die *L. P. Hammett*<sup>10</sup> und *M. J. S. Dewar*<sup>11</sup> dem einsamen Elektronenpaar des Aminstickstoffes bei den Nitrosierungen beimessen, nicht zu erkennen.

Daß die Diazotierungsgeschwindigkeit des Anilins die der aliphatischen Amine weit übertrifft, ist auch für die präparative Chemie bedeutungsvoll. So konnten *N. Kornblum* und *D. C. Iffland*<sup>48</sup> aromatische Amine, die Seitenketten mit Aminogruppen haben, diazotieren, ohne daß die Aminogruppe der Seitenkette angegriffen wurde.

Aus den Tabellen 4 und 6 ist ersichtlich, daß die Geschwindigkeiten der Nitrosierung des gleichenamins mit Nitrosylchlorid und Nitrosylbromid in derselben Größenordnung liegen<sup>49</sup>.

Daß Bromion einen viel größeren katalytischen Einfluß als Chlorion besitzt (vgl. die Geschwindigkeitskoeffizienten  $\kappa$  in den Tabellen 4 und 6), ist darauf zurückzuführen, daß entsprechend der Gleichgewichtslage der Nitrosylhalogenide<sup>34, 37, 41</sup> Nitrosylbromid bei gleichen Konzentrationen der Reaktionspartner in viel höherer Konzentration als Nitrosylchlorid zugegen ist.

Wie aus Tabelle 5 ersichtlich ist, ist die Geschwindigkeit der Nitrosierung mit Nitrosylschwefelsäure größer als die der Nitrosierung mit Nitrosylchlorid, doch tritt wegen der Gleichgewichtslage der Nitrosylschwefelsäure die Wirkung derselben erst bei höherer Säurekonzentration als bei Nitrosylchlorid in Erscheinung.

Werden die hier ermittelten kinetischen Daten für die Diazotierung des Anilins in bromwasserstoffsaurer Lösung bei 0° C in das allgemeine Reaktionsschema auf S. 428 eingesetzt, so ergibt sich

---

<sup>48</sup> *N. Kornblum* und *D. C. Iffland*, *J. Amer. Chem. Soc.* **71**, 2137 (1949). Prof. *Bretschneider* hat gelegentlich des Vortrages des Verfassers über die Kinetik und den Mechanismus der Diazotierung an der Universität in Innsbruck am 23. Juni 1953 auf den Zusammenhang zwischen den vom Verfasser berechneten Geschwindigkeiten der Nitrosierung nicht ionisierter Amine der aromatischen und aliphatischen Reihe und dem präparativen Befunde von *N. Kornblum* und *D. C. Iffland* hingewiesen.

<sup>49</sup> Da in die Berechnung der Geschwindigkeitskoeffizienten mehrere Rechengrößen eingehen und die Versuchsbedingungen nicht völlig übereinstimmen, kann nur die Größenordnung in Betracht gezogen werden, also in Tabelle 4  $\kappa'$  in der Größenordnung 10<sup>9</sup>, in Tabelle 6  $\kappa'$  in der Größenordnung 10<sup>11</sup>.

1.  $C_6H_5NH_3^+ \rightleftharpoons C_6H_5NH_2 + H^+$   

$$K_1^{41} = \frac{[C_6H_5NH_2][H^+]}{[C_6H_5NH_3^+]} = 7,6 \cdot 10^{-6},$$
2.  $HNO_2 \rightleftharpoons NO_2^- + H^+$   

$$K_2^{17} = \frac{[H^+][NO_2^-]}{[HNO_2]} = 3,5 \cdot 10^{-4},$$
3.  $HNO_2 + H^+ \rightleftharpoons H_2NO_2^+$   

$$K_3 = \frac{[H_2NO_2^+]}{[HNO_2][H^+]},$$
4.  $H_2NO_2^+ + NO_2^- \xrightleftharpoons[k_4']{k_4} N_2O_3 + H_2O$   

$$k_4 K_3 = 1,57 \cdot 10^5 \text{ (S. 432),}$$
5.  $H_2NO_2^+ + Br^- \xrightleftharpoons[k_5']{k_5} NOBr + H_2O$   

$$k_5 K_3 = 1,8 \cdot 10^5 \text{ (S. 433),}$$
  

$$k_5' = 8 \cdot 10^6 \text{ (S. 433),}$$
6.  $H_2NO_2^+ + RNH_2 \rightarrow RNHNO + H^+ + H_2O,$
7.  $N_2O_3 + RNH_2 \rightarrow RNHNO + HNO_2,$
8.  $NOBr + RNH_2 \rightarrow RNHNO + H^+ + Br^- \quad k_8 = 1,6 \cdot 10^{11} \text{ (Tab. 3),}$
9.  $RNHNO \rightarrow RN_2OH,$
10.  $RN_2OH \rightarrow RN_2^+ + OH^-,$
11.  $OH^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O \quad [OH^-][H^+] = 10^{-15} \text{ }^{50}.$

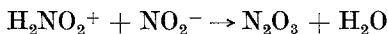
Wenn bei höheren Nitrosylbromidkonzentrationen die Geschwindigkeiten der Teilreaktion 6 und 7 gegenüber der der Folgereaktion 8 weitgehend zurücktreten und außerdem

$8 \cdot 10^6 \gg 1,6 \cdot 10^{11} \cdot 7,6 \cdot 10^{-6} \frac{[C_6H_5NH_3^+]}{[H^+]}$ , wenn also  $\frac{[C_6H_5NH_3^+]}{[H^+]} \ll 6,65$ , dann resultiert die Geschwindigkeitsgleichung (5) und im Falle  $\frac{[C_6H_5NH_3^+]}{[H^+]} \gg 6,65$  Geschwindigkeitsgleichung (6).

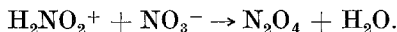
#### Zusammenfassung.

1. Der allgemeine Reaktionsmechanismus für die aromatische, aliphatische und anorganische Diazotierung in einer beliebigen Säure wird aufgestellt. Die sich daraus ergebenden Spezialfälle werden diskutiert.

2. Es wird gefunden, daß die Reaktion



bei 0° C 3 · 10<sup>6</sup>mal schneller verläuft als die Reaktion



<sup>50</sup> Siehe *H. S. Harned* und *B. B. Owen*, *Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, S. 485. New York: Reinhold Publishing Corp. 1950.



3. In das Reaktionsschema der Salpetrigsäure-Salpetersäure-Stickoxydreaktion werden die Teilreaktionen mit  $\text{H}_2\text{NO}_2^+$  eingeführt.

4. Die Geschwindigkeit der Nitrosylbromidhydrolyse



wird unter Zuhilfenahme kinetischer Daten der Diazotierung ermittelt. Der Geschwindigkeitskoeffizient dieser Reaktion ist bei  $0^\circ \text{C}$   $8 \cdot 10^6$ .

5. Die Geschwindigkeiten der Nitrosierung von nicht ionisiertem Anilin, Ammoniak, Methylamin, Dimethylamin, n-Propylamin, Glycin und Aminoessigsäureäthylester mit Distickstofftrioxyd werden unter übereinstimmenden Bedingungen verglichen.

6. Die Geschwindigkeitskoeffizienten der Nitrosierung von nicht ionisiertem Glycin, Ammoniak und Anilin mit Nitrosylchlorid bzw. Nitrosylbromid werden zum Vergleich berechnet.

7. Die Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktionen von nicht ionisiertem Ammoniak mit den Nitrosierungsmitteln Nitrosylchlorid, Nitrosylbromid und Nitrosylschwefelsäure, ebenso die der Reaktion von unionisiertem Anilin mit Nitrosylchlorid und Nitrosylbromid werden berechnet und einem Vergleiche unterzogen.

8. Es werden für die Diazotierung des Anilins in bromwasserstoffsaurer Lösung die Bedingungen für die Gültigkeit der verschiedenen Geschwindigkeitsgleichungen ermittelt.