

Kinetik und Mechanismus der Diazotierung. X

Kinetik und Mechanismus der Diazotierung des Anilins und der Chloraniline in salzsaurer Lösung¹

Von

H. Schmid und E. Hallaba

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Wien
und dem Department of Chemical Engineering of the Alexandria University

(Eingelangt am 16. Juni 1956)

Es werden die Geschwindigkeitskoeffizienten der Chlorionkatalyse der Diazotierung von Anilin, o-, m-, p-Chloranilin bei verschiedenen Temperaturen experimentell bestimmt. Es wird bewiesen, daß die zeitbestimmende Reaktion dieser Diazotierungen die Nitrosierung der nicht ionisierten Amine mittels Nitrosylchlorid ist. Die Aktivierungsenthalpie, die freie Aktivierungsenthalpie und die Aktivierungsentropie werden für die Nitrosierung der aromatischen Amine durch Nitrosylchlorid ermittelt. Dispersionseffekt, elektromerer und induktomerer Effekt dieser Nitrosierungsreaktionen werden diskutiert. Die gefundene Beziehung des Geschwindigkeitskoeffizienten der Nitrosierung zur Basenstärke der aromatischen Amine wird im Zusammenhang mit der analogen Beziehung anderer Reaktionen erörtert und damit die Verwandtschaft von Reaktionen aufgezeigt, die anscheinend grundverschieden von den Diazotierungsreaktionen sind.

Im Anschlusse an die kinetischen Ergebnisse der Diazotierung des Anilins, die der eine von uns (*H. Schmid*) in 10 Veröffentlichungen²

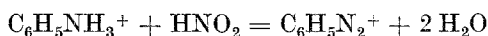
¹ Originalmitteilung der Tagung des Vereines österreichischer Chemiker und der Gesellschaft deutscher Chemiker in Salzburg, 27. April 1956; siehe Österr. Chem.-Ztg. **57**, 141 (1956). Angew. Chem. **68**, 387 (1956).

² I. *H. Schmid* und *G. Muhr*, Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 421 (1937). — II. *H. Schmid*, Z. Elektrochem. **43**, 626 (1937). — III. *H. Schmid*, Atti X Congr. int. Chim. Roma **II**, 484 (1938). — IV. *H. Schmid* und *A. Wopmann*, Mh. Chem. **83**, 346 (1952). — V. *H. Schmid* und *R. Pfeifer*, Mh. Chem. **84**, 829 (1953). — VI. *H. Schmid* und *R. Pfeifer*, Mh. Chem. **84**, 842 (1953). — VII. *H. Schmid*, Mh. Chem. **85**, 424 (1954). Zusammen-

niedergelegt hat, wurde nun das kinetische Studium der Diazotierung substituierter Aniline in Angriff genommen. Zunächst war die Diazotierung der Chloraniline in salzsaurer Lösung Gegenstand unserer Forschungen. Bereits im Jahre 1937 eruierte der eine von uns (*H. Schmid*) mit *G. Muhr*^{2, I} unter einer Anzahl kinetischer Ergebnisse den folgenden Geschwindigkeitsterm für die Diazotierung des Anilins in salzsaurer Lösung:

$$\frac{d(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+)}{dt} = \kappa [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+][\text{HNO}_2][\text{Cl}^-], \quad (1)$$

der im Zusammenhalt mit der Bruttoreaktion



als Geschwindigkeitsgesetz der Chlorionkatalyse der Diazotierung anzusprechen ist.

Unser Geschwindigkeitsgesetz wurde zuerst von *L. P. Hammett*³ in der Weise interpretiert, daß die zeitbestimmende Reaktion der Diazotierung die Nitrosierung des nicht ionisierten Anilins durch Nitrosylchlorid ist, nachdem unsere Geschwindigkeitsgleichung in folgender Weise transformiert werden kann:

$$\begin{aligned} \frac{d(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+)}{dt} &= \kappa \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]}{[\text{H}^+]} [\text{HNO}_2][\text{H}^+][\text{Cl}^-], \\ &= \kappa \frac{K}{K_1} [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2][\text{NOCl}], \\ &= \kappa_1 [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2][\text{NOCl}], \end{aligned}$$

$$\text{wenn } K_1 = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2][\text{H}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]} \text{ und } K = \frac{[\text{HNO}_2][\text{H}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NOCl}]}.$$

Die gleiche Geschwindigkeitsgleichung fanden *H. Schmid* und *V. Schubert*^{2, II} im Jahre 1937 für die Diazotierung des Anilins in bromwasserstoffsaurer Lösung⁴, *H. Schmid* und *R. Pfeifer*^{2, III, V, VI} im Jahre 1938 für die Reaktion des Ammoniumions mit salpetriger Säure in salzsaurer und bromwasserstoffsaurer Lösung und für die Reaktion des Glyciniumions mit salpetriger Säure in salzsaurer Lösung. Ebenso

fassender Bericht: *H. Schmid*, Chem.-Ztg. 78, 565, 683 (1954). — VIII. *H. Schmid*, Mh. Chem. 86, 668 (1955). — IX. *H. Schmid* und *A. F. Sami*, Mh. Chem. 86, 904 (1955).

³ *L. P. Hammett*, Physical Organic Chemistry. New York-London: Mc. Craw-Hill Book Company. 1940.

⁴ Diese von *C. K. Ingold* im Jahre 1952 mitgeteilte Geschwindigkeitsgleichung ist also von uns bereits im Jahre 1937 veröffentlicht worden. *C. K. Ingold*, Bull. soc. chim. France, 5. série 19, 667 (1952). Eine weitere Berichtigung der Angaben *Ingolds* findet sich in *H. Schmid* und *A. Woppmann*, Mh. Chem. 83, 347 (1952) und in *H. Schmid*, Mh. Chem. 85, 425 (1954), Anm. 5.

fanden wir nun das analoge Zeitgesetz für die Diazotierung von o-, m- und p-Chloranilin in salzsaurer Lösung.

Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit erfolgte wie früher, nämlich in der Weise, daß der chemische Vorgang in geeigneten Abständen nach Reaktionsbeginn mittels phenolhaltiger Kalilauge gestoppt und der entstandene Azofarbstoff mittels des *Hilger*-Absorptiometers quantitativ bestimmt wurde. Wie aus den nachfolgenden 8 Tabellen zu ersehen ist, sind bei Variation der Konzentrationen der salpetrigen Säure und des aromatischen Amins von 0,125 bis 2 Millimolen je Liter Lösung, der Salzsäurekonzentration von 0,2 bis 0,4 Molen je Liter Lösung und bei Variation der Reaktionszeit von $\frac{1}{4}$ bis 3 Min. bei der jeweiligen Temperatur 0°, 10°, 15° und 25° C die κ -Werte praktisch⁵ konstant, somit ist unter den erwähnten Bedingungen unser Geschwindigkeitsgesetz der Chlorionkatalyse gültig.

Tabelle 1

Anilin

(HCl) = 0,2 Mol je Liter

Temperatur ° C	(C ₆ H ₅ NH ₃ ⁺) .10 ⁸	(HNO ₂) .10 ⁸	Zeit Min.	(C ₆ H ₅ N ₂ ⁺) .10 ⁸	κ (je Min.) .10 ⁻¹
0	2	2	1	144	19,4
			2	256,7	18,4
	2	1	1	64,2	16,2
			2	118	16,5
10	2	1	1	180,4	52,1
			2	321	52,7
	1	1	1	92	50,7
			1	189	55,6
15	2	1	1	283	90,3
			2	451	85,8
	1	1	1	151	89,0
			2	258,5	87,4
25	1	1	1	347	266
			2	506,6	257
	1	2	0,5	385,1	273
			1	589,8	270

⁵ Über den Einfluß der ionalen Konzentration auf die κ -Werte siehe Anm. 13.

Tabelle 2

Anilin

(HCl) = 0,4 Mol je Liter

Temperatur ° C	(C ₆ H ₅ NH ₃ ⁺) .10 ³	(HNO ₂) .10 ³	Zeit Min.	(C ₆ H ₅ N ₂ ⁺) .10 ⁶	x (je Min.) .10 ⁻¹
0	1	1	1	55,5	14,7
			2	102,4	14,3
	0,5	0,5	1	12,5	12,8
			2	24,5	12,9
	1	1	1	57,3	15,2
			2	102,3	14,3
10	1	1	1	168,3	50,5
			2	283	49,3
	0,5	2	1	163	51,5
			2	253	47,3
15	1	1	0,5	145,7	85,3
			1	246,4	81,8
	1	0,5	0,5	72,8	81,5
			0,5	76,3	86,0
	0,5	1	1	131,8	82,5
			2	234,2	84,3
0,5	2	1	234,2	84,3	
		2	347	82,8	
15	1	0,5	0,5	178	244
			0,25	201,3	252
	0,5	0,5	0,5	326,2	242
			0,5	104	263

Tabelle 3

o-Chloranilin

(HCl) = 0,2 Mol je Liter

Temperatur ° C	(o-Cl C ₆ H ₄ NH ₃ ⁺) .10 ³	(HNO ₂) .10 ³	Zeit Min.	(o-Cl C ₆ H ₄ N ₂ ⁺) .10 ⁶	x (je Min.) .10 ⁻³
0	0,25	0,25	0,5	45,4	8,85
			1	78,4	9,15
	0,25	0,125	1	45,4	10,15
			2	40,1	9,45
	0,125	0,125	3	50,3	8,98
10	0,25	0,25	0,25	64,8	28,0
			0,5	98,9	26,2
	0,25	0,125	0,5	55,7	27,5
			1	83	27,5

(Fortsetzung der Tabelle 3)

Temperatur °C	(o-Cl C ₆ H ₄ NH ₃ ⁺) .10 ³	(HNO ₂) .10 ³	Zeit Min.	(o-Cl C ₆ H ₄ N ₂ ⁺) .10 ⁶	x (je Min.) .10 ⁻³	
15	0,25	0,25	0,25	85,2	41,4	
			0,5	128,5	42,25	
	0,25	0,125	0,25	44,3	38,8	
			0,5	72,7	42,3	
0,125	0,125	0,5	43,2	42,3		
		0,25	0,25	0,25	145,3	111
				0,5	181,6	106
25	0,25	0,125	0,25	79,5	100,5	
			0,5	51,1	110,9	
	0,125	0,125	0,25	75	120	
			0,5			

Tabelle 4

o-Chloranilin

(HCl) = 0,4 Mol je Liter

Temperatur °C	(o-Cl C ₆ H ₄ NH ₃ ⁺) .10 ³	(HNO ₂) .10 ³	Zeit Min.	(o-Cl C ₆ H ₄ N ₂ ⁺) .10 ⁶	x (je Min.) .10 ⁻³
0	0,25	0,25	1	119,4	9,15
			0,5	78,4	9,15
	0,25	0,125	0,5	40,9	8,65
			1	65,9	8,9
	0,125	0,125	1	38,6	8,95
			2	60,3	9,3
10	0,25	0,25	0,25	100	26,6
			0,5	143,3	26,8
	0,25	0,125	0,25	55,7	26,0
			0,5	81,8	26,6
	0,125	0,125	0,25	30,7	26,1
			0,5	50	26,6
15	0,25	0,25	0,25	122,7	38,5
			0,5	167,1	40,3
	0,25	0,125	0,25	69,3	38,5
			0,5	95,5	38,4
	0,125	0,125	0,25	39,7	37,3
			0,5	61,4	38,6
25	0,25	0,25	0,25	175	93,4
	0,25	0,125	0,25	104	99,8
	0,125	0,125	0,25	68,1	95,8
			0,5	88,6	97,5

Tabelle 5
m-Chloranilin
(HCl) = 0,2 Mol je Liter

Temperatur °C	(m-Cl C ₆ H ₄ NH ₃ ⁺) .10 ⁸	(HNO ₂) .10 ²	Zeit Min.	(m-Cl C ₆ H ₄ N ₂ ⁺) .10 ⁹	κ (je Min.) .10 ⁻²
0	0,5	0,5	0,5	36,0	15,5
			1	68,2	15,8
	0,5	0,25	0,5	17,4	14,9
			1	34,7	15,7
10	0,5	0,5	0,5	105	53,3
			1	176,9	54,8
	0,25	0,5	0,5	56,2	54,0
			1	95,9	54,6
	0,25	0,25	0,5	28,1	50,5
			1	52,9	53,6
15	0,5	0,5	0,25	89,3	87,0
			0,5	155,3	90,1
	0,5	0,25	0,5	84,3	91,0
			1	132,2	89,0
	0,25	0,25	0,5	44,6	87,1
			1	77,7	90,0
25	0,5	0,5	0,25	185,1	235,0
			0,5	264,4	225,0
	0,25	0,5	0,5	155,3	239,5
			0,25	54,5	223,0
	0,25	0,25	0,25	90,9	228,5
			0,5		

Tabelle 6
m-Chloranilin
(HCl) = 0,4 Mol je Liter

Temperatur °C	(m-Cl C ₆ H ₄ NH ₃ ⁺) .10 ⁸	(HNO ₂) .10 ³	Zeit Min.	(m-Cl C ₆ H ₄ N ₂ ⁺) .10 ⁶	κ (je Min.) .10 ⁻²
0	0,5	0,5	0,5	68,2	15,8
			1	126,5	17,0
	0,5	0,25	0,5	34,7	15,6
			1	62	15,3
10	0,5	0,5	0,5	175,2	54,0
			1	247,9	49,2
	0,5	0,25	0,5	92,6	51,3
			1	147,1	54,0
	0,25	0,25	0,5	49,6	49,6
			1	87,6	54,0

(Fortsetzung der Tabelle 6)

Temperatur °C	(m-Cl C ₆ H ₄ NH ₂ ⁺) .10 ³	(HNO ₂) .10 ³	Zeit Min.	(m-Cl C ₆ H ₄ N ₂ ⁺) .10 ⁶	κ (je Min.) .10 ⁻²
15	0,5	0,5	0,5	241,4	93,4
			0,25	147,1	83,5
	0,25	0,5	0,5	128,9	85,0
			1	186,8	90,5
	0,25	0,25	0,5	79,3	92,9
			1	115,7	86,2
25	0,5	0,5	0,25	261,6	219,0
			0,5	340,5	213,8
	0,25	0,25	0,25	86,1	210,0
			0,5	132,2	224,5

Tabelle 7

p-Chloranilin

(HCl) = 0,2 Mol je Liter

Temperatur °C	(p-Cl C ₆ H ₄ NH ₂ ⁺) .10 ³	(HNO ₂) .10 ³	Zeit Min.	(p-Cl C ₆ H ₄ N ₂ ⁺) .10 ⁶	κ (je Min.) .10 ⁻²
0	1	1	1	107,3	6,00
			2	197,2	6,15
	1	0,5	1	53,7	5,82
			1	26,6	5,63
	0,5	0,5	2	50,9	5,66
			1	13,0	5,52
	0,5	0,25	2	24,8	5,26
			1	157,8	18,75
10	1	1	0,5	157,8	18,75
			1	271,3	18,65
	0,5	1	1	151,4	19,7
			1	78,8	18,7
15	1	1	0,5	239,7	31,6
			1	375,4	30,0
	0,5	0,5	0,5	66,25	30,6
			1	116,8	30,5
	25	1	0,5	0,25	166,8
0,5				265,1	89,5
0,5		0,5	0,25	94,6	93,3
			0,5	157,8	92,2

Tabelle 8
p-Chloranilin
(HCl) = 0,4 Mol je Liter

Temperatur °C	(p-Cl C ₆ H ₄ NH ₃ ⁺) ·10 ²	(HNO ₂) ·10 ²	Zeit Min.	(p-Cl C ₆ H ₄ N ₂ ⁺) ·10 ⁶	κ (je Min.) ·10 ⁻²
0	0,5	0,5	0,5	26,0	5,49
			1	50,9	5,68
			2	96,2	5,96
	1	1	1	186,2	5,60
			2	315,5	5,75
	0,5	0,25	1	24,8	5,44
0,5			13,0	5,32	
10	1	1	0,5	246	16,3
	0,5	0,5	1	407	17,2
			1	126	16,9
0,5	1	1	218	16,3	
15	1	1	0,5	363	28,5
	1	0,5	1	536	29,0
			1	303	28,5
			1	183	28,9
25	1	1	0,5	631	85,5
	0,5	0,5	1	770	83,8
			0,25	145	81,9
			0,5	224	81,3

Tabelle 9 zeigt die Mittelwerte von κ , die auf die Sekunden bezogen sind, für die ionale Konzentration 0,4 (also für 0,2 normale Salzsäure) im Zusammenhalt mit der Basenkonstante $K_b = \frac{[\text{RNH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{RNH}_2]}$ bei 25° C.

Tabelle 9

	°C	Anilin	p-Chloranilin	m-Chloranilin	o-Chloranilin
κ (je Sek.)	0	2,9	9,5	25,8	155
	10	8,8	31,6	89	455
	15	14,7	51	148	690
	25	44,4	152	384	1828
$K_b \cdot 10^{12}$	25	397	84,5	28,8	4,3

Wir sehen, daß die Geschwindigkeitskoeffizienten κ untereinander sehr differieren. Je schwächer die Base ist, desto größer ist der Geschwindigkeitskoeffizient κ . Je schwächer die Base ist, desto größer ist aber auch

die Konzentration des nicht ionisierten Amins. Daraus ergibt sich die Schlußfolgerung, daß die Reaktion des nicht ionisierten Amins und nicht die des entsprechenden Ions zeitbestimmend ist und im Zusammenhalt mit unserer Geschwindigkeitsgleichung (1), daß die zeitbestimmende Reaktion der Diazotierung die Nitrosierung des nicht ionisierten Amins durch das Nitrosierungsmittel Nitrosylchlorid ist. Berücksichtigung der *Brönstedtschen* Theorie über die Einführung der Aktivitäten in die Geschwindigkeitsgleichung führt zu folgender Beziehung zwischen Diazotierungsgeschwindigkeit und Aktivitäten⁶

$$\frac{d(\text{RN}_2^+)}{dt} = \kappa' a_{\text{RNH}_2} [\text{NOCl}]. \quad (2)$$

Bei Einführung von

$$K_1 = \frac{a_{\text{RNH}_2} a_{\text{H}^+}}{a_{\text{RNH}_3^+}}$$

und dem Hydrolysegleichgewicht des Nitrosylchlorids⁷

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

ergibt sich⁶:

$$\frac{d(\text{RC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+)}{dt} = \kappa' \frac{K_1}{K} \frac{\gamma_{\text{RNH}_3^+}}{\gamma_{\text{H}^+}} \frac{\gamma_{\text{HCl}}^2}{a_{\text{H}_2\text{O}}} [\text{RNH}_3^+] [\text{HNO}_2] [\text{Cl}^-].$$

Im Zusammenhalt mit Gl. (1) errechnet sich⁶

$$\kappa' = \frac{\kappa K a_{\text{H}_2\text{O}} \gamma_{\text{H}^+}}{K_1 \gamma_{\text{HCl}}^2 \gamma_{\text{RNH}_3^+}}. \quad (3)$$

Die Konstanten der Nitrosylchloridhydrolyse K sind nach den Messungen von *H. Schmid*, *A. Maschka* und *K. Ableidinger*⁷ in Tabelle 10 zusammengestellt.

Tabelle 10

Temperatur °C	25	15	10 ⁸	5	0 ⁸
K	880	1150	1327	1540	1800

Die Hydrolysenkonstante K_1 für Anilin und o-Chloranilin wurde bei verschiedenen Temperaturen von *K. J. Pedersen*⁹ für m- und p-Chloranilin bei 25° C von *G. Williams* und *F. G. Soper*¹⁰, bei 15° C von *J. N.*

⁶ *H. Schmid*, Chem.-Ztg. 78, 569, 570, 571 (1954).

⁷ *H. Schmid* und *A. Maschka*, Z. physik. Chem., Abt. B 49, 171 (1941). — *H. Schmid* und *K. Ableidinger*, siehe *H. Schmid*, Mh. Chem. 85, 435 (1954) und Chem.-Ztg. 78, 570, 571 (1954).

⁸ K bei 0° C und 10° C wurde aus den Meßresultaten bei 5°, 15° und 25° C berechnet.

⁹ *K. J. Pedersen*, Kgl. Danske Vidensk. Selsk., math.-fysiske Medd. 14, 9 (1937); 15, 3 (1937).

¹⁰ *G. Williams* und *F. G. Soper*, J. Chem. Soc. London 1930, 2469.

Brönsted und H. C. Duus¹¹ bestimmt. Nach noch nicht veröffentlichten Versuchen von H. Schmid und A. Aboul Seoud¹² liegt der Unterschied der Quotienten der Aktivitätskoeffizienten $\frac{\gamma_{\text{H}^+}}{\gamma_{\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+}}$ von 1 bei der Salzsäurekonzentration 0,2 innerhalb der Fehlergrenze kinetischer Messungen. Es kann also dieser Quotient für die Salzsäurekonzentration 0,2 eins gesetzt werden¹³. Aus Gl. (3) und den Daten der Tabelle 9 errechnen sich nun folgende Geschwindigkeitskoeffizienten κ' für die Reaktion des nicht ionisierten Amins mit dem Nitrosierungsmittel Nitrosylchlorid (Tabelle 11).

Während sich die Geschwindigkeitskoeffizienten κ des Anilins und der Chloraniline voneinander sehr unterscheiden, sind die Geschwindigkeitskoeffizienten κ' in derselben Größenordnung (10⁹). Im Gegensatz

Tabelle 11

Amin	Temperatur °C	¹⁴ $K_b \cdot 10^{12}$	κ' (je Sek.) 10 ⁻⁸	ΔG^* cal	ΔH^*
o-Chloranilin	0	1,215	4,8	5077	4950
	10	2,135	7,3	5055	
	15	2,75	8,1	5096	
	25	4,33	11,6	5077	
m-Chloranilin	0				
	10				
	15	15,6	9,8	4985	
	25	28,8	16,3	4876	
p-Chloranilin	0				
	10				
	15	53,8	11,6	4886	
	25	84,5	18,9	4789	
Anilin	0	133,5	10,1	4680	4560
	10	217,0	14,3	4675	
	15	270,0	16,8	4677	
	25	397	26,0	4601	

¹¹ J. N. Brönsted und H. C. Duus, Z. physik. Chem. **117**, 299 (1925).

¹² Siehe H. Schmid, Chem.-Ztg. **78**, 571 (1954) und Dissertation von A. Aboul Seoud, Alexandria-University (1955).

¹³ Bei höherer ionaler Konzentration (höherer Salzsäurekonzentration) steigt der Quotient der Aktivitätskoeffizienten $\frac{\gamma_{\text{H}^+}}{\gamma_{\text{RNH}_3^+}}$ über 1, daher sinkt nach Gl. (3) der Geschwindigkeitskoeffizient κ bei mehr als 0,2 n Salzsäure mit steigender Salzsäurekonzentration.

¹⁴ $K_b = \frac{K_W}{K_1}$.

zu κ steigen die Geschwindigkeitskoeffizienten κ' mit zunehmender Basenstärke. Der Logarithmus der κ' -Werte steht in linearer Beziehung zum Logarithmus der Basenkonstante der Amine. Für 25° C besteht folgende Beziehung:

$$\log \kappa' = 11,089 + 0,178 \log K_b, \quad (4)$$

$$\kappa' = 1,227 \cdot 10^{11} K_b^{0,178}. \quad (4a)$$

Tabelle 12 zeigt eine Gegenüberstellung der gefundenen und der nach Gl. (4) errechneten Werte von κ' .

Tabelle 12

25° C	$K_b \cdot 10^{12}$	log κ'		$\kappa' \cdot 10^{-8}$	
		gef.	ber.	gef.	ber.
o-Chloranilin	4,3	9,06	9,06	11,6	11,6
m-Chloranilin	28,8	9,21	9,21	16,3	16,3
p-Chloranilin	84,5	9,28	9,29	18,9	19,7
Anilin	397	9,41	9,41	26,0	26,0

Die κ' -Werte stehen zur freien Aktivierungsenthalpie in der Beziehung¹⁵

$$\kappa' = \frac{RT}{Nh} \cdot e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}}.$$

Die daraus errechneten freien Aktivierungsenthalpien finden sich in der Tabelle 11¹⁶.

Die freien Aktivierungsenthalpien, die mit fallender Basenstärke ansteigen, stehen in linearer Beziehung zu dem Logarithmus der Basenkonstante. Für 25° C errechnet sich aus der Gl. (4) für κ' und K_b

$$\Delta G^* = 2321 - 242,5 \log K_b \text{ (cal)}. \quad (5)$$

Tabelle 13 zeigt die Übereinstimmung zwischen den freien Aktivierungsenthalpien der Tabelle 11 und den nach Gl. (5) errechneten.

Tabelle 13

25° C	$K_b \cdot 10^{12}$	ΔG^* (cal)	
		gefunden	berechnet
o-Chloranilin..	4,3	5077	5077
m-Chloranilin .	28,8	4876	4877
p-Chloranilin..	84,5	4789	4764
Anilin.....	397	4601	4601

¹⁵ Siehe *S. Glasstone, K. J. Laidler und H. Eyring, Theory of rate processes*, S. 14. New York, London: Mc. Graw-Hill Book Company. 1941.

¹⁶ Siehe auch *H. Schmid, Chem.-Ztg.* 78, 571 (1954), und *H. Schmid, Mh. Chem.* 86, 670 (1955).

Bei Anilin und o-Chloranilin, bei denen die Hydrolysenkonstanten bzw. Basenkonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur genau bekannt sind⁹, kann mit Hilfe der Beziehung¹⁵

$$\kappa' = \frac{RT}{Nh} e^{\frac{\Delta G^*}{RT}} = \frac{RT}{Nh} e^{\frac{\Delta S^*}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}},$$

$$\Delta H^* = -R \frac{d \ln \frac{\kappa'}{T}}{d \frac{1}{T}}$$

auch die Aktivierungsenthalpie ΔH^* der Nitrosierungen der Amine durch Nitrosylchlorid ermittelt werden. Die Werte $\ln \frac{\kappa'}{T}$ in Abhängigkeit von $\frac{1}{T}$ liegen bei Anilin von 0° bis 15° C auf einer Geraden. ΔH^* ergibt sich in diesem Temperaturintervall aus der Neigung dieser Geraden.

$$\Delta H^* = 4560 \text{ cal} \dots\dots\dots \text{Anilin}^{16}.$$

Auch für o-Chloranilin ergibt sich eine lineare Beziehung der $\ln \frac{\kappa'}{T}$ -Werte zu den $\frac{1}{T}$ -Werten, die zu

$$\Delta H^* = 4950 \text{ cal} \dots\dots\dots \text{o-Chloranilin}$$

führt. Da für Anilin und o-Chloranilin die Aktivierungsenthalpie nahezu gleich der freien Aktivierungsenthalpie ist, ist der Entropiefaktor $e^{\frac{\Delta S^*}{R}}$ nahezu eins.

Bei den aromatischen Aminen Anilin und Chloranilinen ist der Aminostickstoff infolge der Mesomerie positiv geladen¹⁷. Wie der eine von uns (*H. Schmid*) in der Abhandlung „Kinetik und Mechanismus der Diazotierung VIII“² zeigte, kommt die Diazotierung des Anilins dadurch zustande, daß bei Annäherung der NO⁺-Gruppe des Dipols des Nitrosierungsmittels (z. B. Nitrosylhalogenid) an den Aminostickstoff der sehr leicht polarisierbaren Anilinmolekel eine hohe Elektronendichte am Anilinstickstoff erzeugt wird, so daß Anlagerung des positiven Nitrosyliions an dem nun negativen Aminostickstoff erfolgt. Es ist also die hohe Nitrosierungsgeschwindigkeit und damit die hohe Diazotierungsgeschwindigkeit des Anilins bzw. der niedere Betrag der Aktivierungsenthalpie und der freien Aktivierungsenthalpie auf die während der Reaktion auftretenden Anziehungskräfte des Dispersions-effektes und elektromeren Effektes zurückzuführen. Die Halogenatome wirken elektronenanziehend; die bei Annäherung der NO⁺-Gruppe des Dipols des Nitrosierungsmittels erzeugte Elektronendichte am Aminostickstoff ist somit niedriger als bei der Anilinmolekel, daher ist die

¹⁷ *K. Höjendahl*, Studies of Dipole Moments. Copenhagen: Bianca Lunos Bogtrikkeri. 1928.

Nitrosierungsgeschwindigkeit der Chloraniline kleiner als die des Anilins. Je weiter entfernt das Chloratom der Chloraniline vom Stickstoffatom ist, desto schwächer wird die Elektronenanziehung des Chloratoms, um so größer ist also die Nitrosierungsgeschwindigkeit. Der Geschwindigkeitskoeffizient k' steigt somit vom o- über das m- zum p-Chloranilin. Das kinetische Verhalten der Chloraniline wird also durch das Zusammenwirken der temporären Kräfte des Dispersionseffektes, des elektromeren Effektes und der Induktomerie bestimmt.

Die Elektronenanziehung des Chloratoms verkleinert auch die Basenstärke des Amins; daher besteht die gefundene Beziehung zwischen Nitrosierungsgeschwindigkeit und Basenkonstante des aromatischen Amins. Unsere weiteren Untersuchungen werden zeigen, inwieweit diese Beziehung auch für andere substituierte aromatische Amine Gültigkeit hat.

Die von uns bei der Diazotierung aromatischer Amine gefundene Beziehung zwischen dem Geschwindigkeitskoeffizienten der Nitrosierung und der Basenstärke der Amine ist analog der *Brönstedtschen* Beziehung bei der allgemeinen Säure-Basen-Katalyse¹⁸.

Die zeitbestimmende Reaktion ist bei der Diazotierung der Übergang der positiven NO^+ -Gruppe des Dipols des Nitrosierungsmittels, bei der allgemeinen Säurekatalyse der Übergang des Protons des Dipols der nicht ionisierten Säure zur nucleophilen Reaktionsstelle. Auch bei der Benzoylierung aromatischer Amine herrscht nach *C. F. Cullis* und *F. J. Stubbs*¹⁹ lineare Beziehung zwischen dem Logarithmus des Geschwindigkeitskoeffizienten der Benzoylierung und dem Logarithmus der Basenstärke des aromatischen Amins. Die von *H. Schmid* entwickelten Anschauungen über den Mechanismus der Diazotierung^{2, VIII und X}, beziehungsweise Nitrosierung sind daher nach dem Gesagten auch auf die Benzoylierung der aromatischen Amine zu übertragen, indem an Stelle der Gruppe NO^+ die Gruppe $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+$ zu setzen ist. Mit Hilfe der Kinetik ist es also möglich, die Verwandtschaft anscheinend grundverschiedener Reaktionen aufzuzeigen.

Zusammenfassung

1. Es werden die Geschwindigkeitskoeffizienten der Chlorionkatalyse der Diazotierung von Anilin, o-, m-, p-Chloranilin bei 0°, 10°, 15° und 25° C ermittelt.
2. Die zeitbestimmende Reaktion dieser Diazotierungen ist die Nitrosierung der nicht ionisierten Amine mittels Nitrosylchlorid.

¹⁸ Siehe *H. Schmid*, Handbuch der Katalyse, herausgegeben von *G. M. Schwab*, Schriftl. *R. Criegee*, Bd. VII, S. 8ff. Wien: Springer-Verlag. 1943.

¹⁹ *C. F. Cullis* und *F. J. Stubbs*, Bull. soc. chim. France, 5. série **16**, 457 (1949).

3. Die Geschwindigkeitskoeffizienten der Nitrosierung der nicht ionisierten aromatischen Amine mittels Nitrosylchlorid werden berechnet.

4. Der Logarithmus der Geschwindigkeitskoeffizienten der Nitrosierung steht in linearer Beziehung zum Logarithmus der Basenkonstante der aromatischen Amine.

5. Es werden die Aktivierungsenthalpie, freie Aktivierungsenthalpie und Aktivierungsentropie für die Nitrosierung der aromatischen Amine durch Nitrosylchlorid berechnet.

6. Dispersionseffekt, elektromerer und induktomerer Effekt der Nitrosierungsreaktionen aromatischer Amine werden diskutiert.

7. Die Verwandtschaft der Diazotierung bzw. Nitrosierung zur allgemeinen Säure-Basen-Katalyse und zur Benzoylierung aromatischer Amine wird aufgezeigt.

Herrn Prof. Dr. *Kassem* der Alexandria Universität sei für die leihweise Überlassung des *Hilger*-Absorptiometers an dieser Stelle bestens gedankt.