

Kinetik und Mechanismus der Diazotierung XIII¹

Beziehungen der Diazotierung zur allgemeinen
Säure-Basen-Katalyse

(Kurze Mitteilung)

Von

H. Schmid und Ch. Essler

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 23. Oktober 1957)

H. Schmid und *E. Hallaba*^{1 X} fanden für die Diazotierung des Anilins und der Chloraniline in salzsaurer Lösung (0,2 und 0,4 n Salzsäure) das Geschwindigkeitsgesetz:

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

und die lineare Beziehung des Logarithmus des Geschwindigkeitskoeffizienten k zum Logarithmus der Basenkonstante

$$K_B = \frac{[\text{RNH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{RNH}_2]}$$

Für 25° C ergab sich

$$\log k = 11,089 + 0,178 K_B.$$

Wir haben nun die gleiche Beziehung für die Diazotierung der Toluidine² gefunden.

Nachfolgende Tabelle 1 zeigt eine Gegenüberstellung der bisher bei 25° C gefundenen zu den nach obiger Formel berechneten Werten von k .

H. Schmid und *E. Hallaba*^{1 X} haben bereits unter anderem hervor-
gehoben, daß obige Beziehung analog der der allgemeinen Säure-Basen-

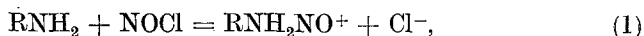
¹ I. *H. Schmid* und *G. Muhr*, Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 421 (1937); II. *H. Schmid*, Z. Elektrochem. **43**, 626 (1937); III. *H. Schmid*, Atti X Congr. int. Chim. Roma **2**, 484 (1938); IV. *H. Schmid* und *A. Woppmann*, Mh. Chem. **83**, 346 (1952); V. und VI. *H. Schmid* und *R. Pfeifer*, Mh. Chem. **84**, 829, 842 (1953); VII. *H. Schmid*, Mh. Chem. **85**, 424 (1954); Zusammenfassender 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); X. *H. Schmid* und *E. Hallaba*, Mh. Chem. **87**, 560 (1956); XI. *H. Schmid* und *A. Woppmann*, Mh. Chem. **88**, 411 (1957); *H. Schmid*, Mh. Chem. **88**, 161, 344 (1957); XII. *H. Schmid* und *M. G. Fouad*, Mh. Chem. **88**, 631 (1957); *H. Schmid*, Österr. Patent 191399, Kl. 12 e₃, 6. 1957; *H. Schmid*, Chem.-Ztg. **81**, 603 (1957).

² Eine ausführliche Mitteilung über die Kinetik der Diazotierung der Toluidine bei verschiedenen Temperaturen erfolgt später.

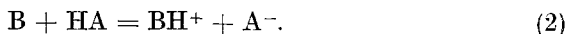
Tabelle 1

25° C	$K_B \cdot 10^{12}$	$k \cdot 10^{-8}$	
		gefunden	berechnet
o-Chloranilin	4,3 ³	11,6	11,6
m-Chloranilin	28,8	16,3	16,3
p-Chloranilin	84,5	18,9	19,7
Anilin	397	26,0	26,0
o-Toluidin	247	24,4	23,9
m-Toluidin	492	27,0	27,0
p-Toluidin	1180	30,0	31,6

Katalyse von *Brönsted*⁴ ist. Die zeitbestimmende Reaktion ist bei der Diazotierung der Übergang der NO⁺-Gruppe des Dipols des Nitrosierungsmittels (hier des Nitrosylchlorids)¹ VIII zum Stickstoff des aromatischen Amins



bei der allgemeinen Säurekatalyse der Übergang des Protons des Dipols der nicht ionisierten Säure zur nucleophilen Reaktionsstelle des als Base wirkenden Reaktanten



Wie der eine von uns (*H. Schmid*) zeigte¹ VIII, kommt Reaktion (1) dadurch zustande, daß bei Annäherung der NO⁺-Gruppe des Dipols des Nitrosierungsmittels an den Aminostickstoff der sehr leicht polarisierbaren Anilinmolekel eine hohe Elektronendichte am Anilinstickstoff erzeugt wird, so daß Anlagerung des positiven Nitrosyliions an den durch Polarisierung negativen Aminostickstoff erfolgt. Das kinetische Verhalten der Diazotierung der Chloraniline wird ebenso wie deren Basenstärke durch die elektronenanziehende Wirkung des Chloratoms völlig erklärt⁵. Das kinetische Verhalten der Toluidine wird hingegen durch zwei gegenläufige Effekte verständlich: durch die elektronenabstoßende Wirkung der Methylgruppe und durch die sterische Hinderung⁶. Die Methylgruppe in der m- und p-Stellung zur Aminogruppe begünstigt durch ihre Elektronenabstoßung die Polarisierung des Aminostickstoffs durch das Nitrosierungsmittel, die Geschwindigkeitskoeffizienten des m- und p-Toluidins sind daher größer als die des Anilins. Die Methylgruppe

³ Siehe *H. Schmid* und *E. Hallaba*, Mh. Chem. 87, 568 (1956) und *N. F. Hall* und *M. R. Sprinkle*, J. Amer. Chem. Soc. 54, 3469 (1932).

⁴ Siehe *H. Schmid*, Handbuch der Katalyse, herausgegeben von *G. M. Schwab*, Schriftl. R. Criegee, Bd. VII, S. 8ff. Wien: Springer-Verlag, 1943.

⁵ *H. Schmid* und *E. Hallaba*, Mh. Chem. 87, 571 (1956).

⁶ Siehe *A. E. Remick*, Electronic interpretations of organic chemistry, S. 318. New York: John Wiley and sons, 1949.

in o-Stellung zur Aminogruppe zeigt den in der organischen Chemie auf sterische Einflüsse zurückgeführten Orthoeffekt⁶. Auch im m-Toluidin zeigt sich noch der sterische Einfluß, da der Geschwindigkeitskoeffizient des m-Toluidins kleiner als der des p-Toluidins ist. Die beiden Effekte — elektronenabstoßende Wirkung der Methylgruppe und sterische Hinderung — spiegeln sich auch in der Basenstärke der Toluidine wieder.

Wir behalten uns vor, von dem Gesichtspunkte vorliegender Theorie aus die allgemeine Basenkatalyse durch Amine zu studieren.

Zur Darstellung der 1,2-Isopropyliden-6-jodglucose

(Kurze Mitteilung)

Von

O. Szaboles und V. Prey

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule in Wien

(Eingegangen am 18. November 1957)

Die Einführung von Halogen an Stelle der primären OH-Gruppe in ein Zuckermolekül hat sowohl präparative als auch analytische Bedeutung¹ in der Kohlehydratchemie.

Die Darstellung aus den entsprechenden Tosylaten erfolgt durch Umsetzung mit z. B. Kaliumfluorid in Methanol² oder Natriumjodid in Aceton¹ im Einschlußrohr. Dabei ist zu beobachten, daß die Tosylate mancher Zucker eine beträchtliche Reaktionsträgheit³ zeigen und die entsprechenden Jodverbindungen der Glucose bis jetzt überhaupt noch nicht dargestellt werden konnten.

Es gelang wohl^{1, 4, 5, 6}, verschieden substituierte 6-Jodglucosen zu gewinnen, es war aber nicht möglich, die 1,2-Isopropyliden-6-jodglucose⁴ oder die Diisopropyliden-6-jodglucose¹ aus den entsprechenden Isopropyliden-6-tosylglucosen darzustellen.

Gerade diese Verbindungen sind aber für Synthesen und Konstitutionsermittlungen an Kohlehydraten äußerst wichtig, da der Isopropylidenrest leicht und elegant wieder entfernt werden kann, ohne daß das sonst sehr labile Zuckermolekül weiter verändert wird.

Für verschiedene Syntheserversuche in der Reihe der Uronsäuren wollten wir an Stelle der 6-Tosylglucose auch die 6-Jodglucose verwenden,

¹ J. W. Oldham und J. K. H. Rutherford, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 366 (1932).

² B. Helferich und M. Vock, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 1807 (1941).

³ F. Reber und T. Reichstein, Helv. Chim. Acta **29**, 343 (1946).

⁴ D. J. Bell, E. Friedmann und S. Williamson, J. Chem. Soc. [London] **1937**, 252.

⁵ H. Ohle und W. Mertens, Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 2176 (1935).

⁶ K. Freudenberg und K. Raschig, Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 1633 (1927).