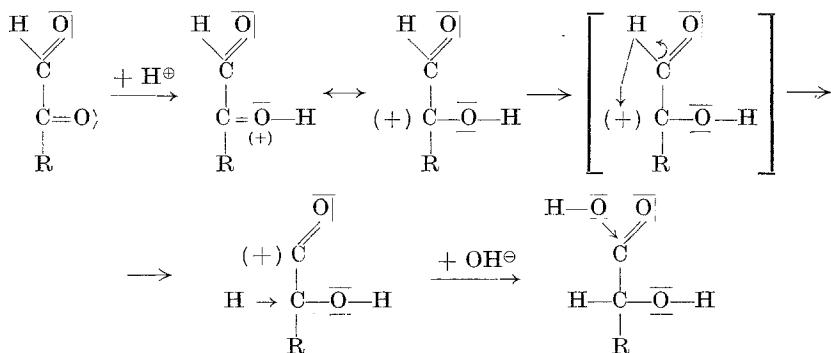


Des weiteren haben wir Phenylglyoxallösungen mit 6n-HCl bei höherer Temperatur behandelt und als Reaktionsprodukt Mandelsäure gefunden. Die Umsetzung verläuft also hier offenbar in gleicher Weise.

Der Übergang von Methylglyoxal in Milchsäure kann nun als innermolekulare Cannizzaro-Reaktion aufgefaßt werden, die nach neueren Anschauungen auch in saurer Lösung verlaufen kann und deren entscheidender Schritt die Wanderung eines H-Anions ist⁴. Wir würden daher folgenden Reaktionsmechanismus vorschlagen:



R = CH₃, C₆H₅

Die Untersuchungen werden von uns mit Markierung fortgesetzt und wir werden in Kürze über die erhaltenen Ergebnisse weiter berichten.

⁴ E. Müller, „Neuere Anschauungen der organ. Chem.“ 2. Aufl. (1957), S. 235, 282; V. Franzen, „Reaktionsmechanismen“. 1. Folge, S. 21 (1958); W. v. E. Doering, T. I. Taylor E. F. Schoenesaldt, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 455 (1948), O. K. Neville, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 3499 (1948).

Kinetik und Mechanismus der Diazotierung, 17. Mitt.:¹

Kinetik der Diazotierung in nicht wässrigeren
Lösungsmitteln
(Kurze Mitteilung)

Von

H. Schmid und G. Muhr

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen
Hochschule in Wien

(Eingegangen am 18. November 1960)

Unsere kinetischen Untersuchungen der Diazotierung des Anilins in salzsaurer Methylalkohollösung bei konstanter ionaler Konzentration

führten zu einem Geschwindigkeitsgesetz, das dem in wässriger Lösung^{1, I} analog ist:

$$\frac{d(C_6H_5N_2^+)}{dt} = k(HNO_2) [C_6H_5NH_3^+] [Cl^-].$$

(HNO₂) ist in diesem Zeitgesetz die analytische, also nicht die wirkliche Konzentration der salpetrigen Säure, da dieselbe hier weitgehend als Methylnitrit vorliegt. Dementsprechend ist die Geschwindigkeit der Diazotierung in methylalkohol. Lösung um ein Vielfaches geringer als in wässriger Lösung. Bei Variation der ionalen Konzentration zeigt sich, daß in dem untersuchten Konzentrationsbereiche die Geschwindigkeit der Diazotierung in Methylalkohol umgekehrt proportional der Quadratwurzel der ionalen Konzentration ist.

In Tetrachlorkohlenstoff, also in einem aprotischen Lösungsmittel, führt die Reaktion von Anilin mit Nitrosylchlorid äußerst rasch zu einem Gleichgewicht. Es handelt sich offenbar um das Gleichgewicht des Nitrosamins mit Anilin und Nitrosylchlorid.

Eine ausführliche Mitteilung über unsere bisherigen Ergebnisse erfolgt später. Wir behalten uns ein genaues physikalisch-chemisches Studium der Diazotierung aromatischer Amine in nicht wässrigen Lösungsmitteln vor.

¹ I. H. Schmid und G. Muhr, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 421 (1937); II. H. Schmid, Z. Elektrochem. **43**, 626 (1937); III. H. Schmid, Atti X. Congr. internat. 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 Ber.: H. Schmid, Chemiker-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. Pat. 191 399, Kl. 12 e2 (Juni 1957); H. Schmid, Chemiker-Ztg. **81**, 603 (1957); XIII. und XIV. H. Schmid und Ch. Essler, Mh. Chem. **88**, 1110 (1957); **90**, 222 (1959); XV. H. Schmid und A. Woppmann, Mh. Chem. **90**, 903 (1959); XVI. H. Schmid und Ch. Essler, Mh. Chem. **91**, 484 (1960).