

gelbe, ölige Hydrierungsprodukt wurde bei 10 Torr im Kugelrohr erhitzt. Ab 140° Badtemp. traten Zersetzungserscheinungen auf, dann ging bei 150 bis 200° eine geringe Menge eines Öls über. Aus diesem konnten nach Verseifung mit alkohol. KOH und Sublimation des Reaktionsproduktes bei 0,3 Torr nach etwas öligem Vorlauf bei 190—210° 10 mg Furan-3,4-dicarbonsäure mit Schmp. 213—217° erhalten werden, die durch Mischschmp. identifiziert wurde.

Alle Schmelzpunkte wurden am *Kofler*-Block bestimmt und sind unkorrigiert.

Herrn Prof. Dr. *F. Wessely*, der diese Arbeit anregte, ist der Autor für tatkräftige Unterstützung und fruchtbare Diskussion zu besonderem Dank verpflichtet.

Kinetik und Mechanismus der Diazotierung, 18. Mitt.¹

Kinetik und Mechanismus der Diazotierung des Anilins in chlorwasserstoffsäurem Methanol

Kurze Mitteilung

Von

Hermann Schmid und Gustav Muhr

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule in Wien

(Eingegangen am 12. Oktober 1961)

Wie der eine von uns (*H. Schmid*) beim „Chemikertreffen Wien 1961“ am 12. Oktober 1961 berichtete, können alle unsere kinetischen Er-

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. 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); XVII. *H. Schmid* und *G. Muhr*, Mh. Chem. **91**, 1198 (1960); *H. Schmid*, Mh. Chem. **92**, 174 (1961).

gebnisse der Diazotierung des Anilins in chlorwasserstoffsauerm Methanol durch die Geschwindigkeitsgleichung

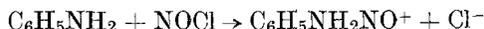
$$\frac{d[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+]}{dt} = k_0 \gamma_{\text{HCl}}^2 [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+] [\text{CH}_3\text{ONO}] [\text{Cl}^-]$$

beschrieben werden. γ_{HCl} ist der Aktivitätskoeffizient der Chlorwasserstoffsäure in Methanol (bezogen auf Molalitäten). Der Geschwindigkeitskoeffizient k_0 ist für 0° C 137, für 25° C 1500.

Bei hoher ionaler Konzentration (ab ca 1) ist das Quadrat des Aktivitätskoeffizienten der Chlorwasserstoffsäure in Methanol annähernd umgekehrt proportional der Quadratwurzel der ionalen Konzentration^{1 XVII}.

Das Zeitgesetz entspricht der von *H. Schmid*² abgeleiteten Geschwindigkeitsgleichung für die Chlorionkatalyse der Diazotierung in wäßriger Lösung. Daher ist auch der Reaktionsmechanismus in chlorwasserstoffsauerm Methanol analog dem Reaktionsmechanismus der Chlorionkatalyse der Diazotierung in wäßriger Lösung³.

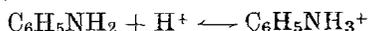
Es ist also die zeitbestimmende Reaktion die Nitrosierung des nicht-ionisierten Anilins durch Nitrosylchlorid:



Das Nitrosylchlorid steht dabei ständig im Gleichgewicht mit Methylnitrit, Chlorwasserstoffsäure und Methanol:



Ebenso besteht das vorgelagerte Gleichgewicht zwischen dem nicht-ionisierten Anilin, dem Aniliniumion und dem Wasserstoffion.



Eine ausführliche Mitteilung erfolgt in nächster Zeit.

Für die Unterstützung dieser Untersuchungen wird der Regierung der Vereinigten Staaten von Amerika gedankt.

² *H. Schmid*, Chemiker-Ztg. **78**, 571 (1954); *H. Schmid* und *E. Hallaba*, Mh. Chem. **87**, 568 (1956).

³ *H. Schmid*, Mh. Chem. **86**, 670 (1955).