

Die Aktivierung bei Diazotierungsreaktionen und Säure—Basen-Katalysen

(Kurze Mitteilung)

Von

H. Schmid und **G. Muhr**

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule in
Wien

(Eingegangen am 3. Mai 1963)

H. Schmid, G. Muhr und *H. Pfenninger*¹ führen die negative Aktivierungs-entropie der Elementarreaktion des Anilins und der Chloraniline mit Nitrosylchlorid in Methanol



auf die Solvation der entstehenden Ionen zurück, deren Solvatations-entropien auch negativ sind. Der negative Wert der Solvatationsentropien wird bekanntlich in der Weise erklärt, daß das Lösungsmittel durch die elektrischen Felder der Ionen in einen geordneteren Zustand versetzt wird. Das Lösungsmittel Methanol ist somit an der Bildung des aktivierten Komplexes beteiligt:



Bei negativer Aktivierungsentropie ΔS^* gibt die beim Übergang in einen geordneteren Zustand des Lösungsmittels entwickelte Wärmemenge $-T \Delta S^*$ zusammen mit der Aktivierungsenthalpie ΔH^* die für die Elementarreaktion erforderliche freie Aktivierungsenthalpie ΔG^*

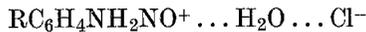
$$\Delta G^* = \Delta H^* - T \Delta S^*$$

Der Dreierstoß zwischen dem nichtionisierten Amin, dem Nitrosylchlorid und dem „allgegenwärtigen“ Lösungsmittel kommt dadurch zustande, daß das Lösungsmittelmolekül innerhalb der Verweilzeit desamins und des Nitrosylchlorids in ihrer Wirkungssphäre hinstößt. Diese Verweilzeit ist eine beträchtliche infolge der anziehenden Wirkung

¹ *H. Schmid, G. Muhr* und *H. Pfenninger*, *Mh. Chem.* **94**, 505 (1963).

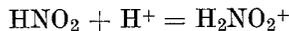
der positiv geladenen NO^+ -Gruppe des Dipols Nitrosylchlorid auf das durch ihre polarisierende Wirkung negativ geladene Stickstoffatom des an π -Elektronen reichen aromatischen Amins im Lösungsmittel Methanol mit seiner im Vergleich zu Wasser niedrigen Dielektrizitätskonstante. Der aktivierte Komplex lagert sich durch intramolekularen Protonentransfer von der $\text{RC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{NO}^+$ -Gruppe zum protophilen Lösungsmittelmolekül² in das Diazoniumhydroxyd um. Der aktivierte Komplex der Diazotierung mit Nitrosylchlorid ist somit ein klassisches Beispiel für den *Eyringschen* Komplex³.

Wie aus unseren Meßwerten⁴ der freien Aktivierungsenthalpie und der Aktivierungsenthalpie der Nitrosierung des o-Chloranilins und des Anilins durch Nitrosylchlorid in wäßriger Lösung zu entnehmen ist, ist die Aktivierungsentropie dieser Reaktionen in wäßriger Lösung ein verschwindend kleiner negativer Wert. Offenbar ist Nitrosylchlorid in Wasser mit der großen Dielektrizitätskonstante annähernd durch die Formulierung $\text{NO}^+ \dots \text{H}_2\text{O} \dots \text{Cl}^-$ darzustellen, so daß bei der Bildung des aktivierten Komplexes



praktisch keine Ionenhydratation mehr auftritt. Daher ist auch beispielsweise der von *H. Schmid*⁵ errechnete Geschwindigkeitskoeffizient der Nitrosierung des Anilins durch Nitrosylchlorid ($2,6 \cdot 10^9$ je Sek., 25°C) nur um das 5fache kleiner als der von ihm ermittelte Geschwindigkeitskoeffizient der Nitrosierung des Anilins durch Nitritacidiumion H_2NO_2^+ ($1,48 \cdot 10^{10}$ je Sek., 25°C)⁵.

H. Schmid und *A. Woppmann*⁶ haben den Aktivierungsvorgang der Protonierung der salpetrigen Säure zu Nitritacidiumion



beim Diazotierungsprozeß in wäßriger Lösung studiert. Die Aktivierungsentropie ist in diesem Falle positiv, da die Hydrathülle des stark hydratisierten Wasserstoffions verschwindet.

Der eine von uns (*H. Schmid*) verwies zu wiederholten Malen⁷ auf die große Verwandtschaft des Mechanismus der Diazotierung mit dem

² Da die Wasserstoffatome am Aminostickstoff des aktivierten Komplexes dem Lösungsmittelmolekül im aktivierten Komplex benachbart sind, kann die Protonenübertragung auch zum Lösungsmittelmolekül des aktivierten Komplexes erfolgen.

³ Andere Beispiele siehe *A. A. Frost* und *R. G. Pearson*: „Kinetics and Mechanism“, S. 138; Wiley and sons (1961).

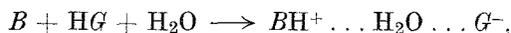
⁴ *H. Schmid* und *E. Hallaba*, Mh. Chem. **87**, 569 (1956).

⁵ *H. Schmid*, Chemiker-Ztg. **86**, 813 (1962).

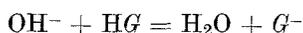
⁶ *H. Schmid* und *A. Woppmann*, Mh. Chem. **90**, 903 (1959).

⁷ *H. Schmid* und *E. Hallaba*, Mh. Chem. **87**, 572 (1956); *H. Schmid*, Chemiker-Ztg. **86**, 812 (1962).

Mechanismus der allgemeinen Säure—Basen-Katalyse. So stehen die Geschwindigkeitskoeffizienten der Nitrosierung der nichtionisierten aromatischen Amine durch Nitritacidiumion, Distickstofftrioxid und Nitrosylchlorid zur Basenstärke der aromatischen Amine⁸ in der gleichen Beziehung, wie sie *Brønsted* für die allgemeine Säure—Basen-Katalyse⁹ gefunden hat. Die zeitbestimmende Reaktion bei der allgemeinen Säurekatalyse ist der Übergang des Protons vom Protonendonator zur nucleophilen Reaktionsstelle des als Base wirkenden Reaktanten; bei der Nitrosierung des Aminostickstoffs tritt an Stelle des Protons das Nitrosylium. *H. Schmid* und *E. Rudy* haben zunächst die katalytische Wirkung einiger Basen, die keine Ionen sind (z. B. α -Picolin, Ammoniak, Benzylamin, Methylamin) auf die Mutarotation der α -Glucose in wäßriger Lösung studiert. Es wurde für diese Basenkatalysen eine negative Aktivierungsentropie gefunden. Die Zunahme der Aktivierungsentropie mit der Basenstärke erwies sich als der ausschlaggebende Faktor für die Abhängigkeit der katalytischen Wirksamkeit von der Basenstärke. Analog zum aktivierten Komplex der Nitrosierung der aromatischen Amine durch Nitrosylchlorid ist der *Eyringsche* Komplex dieser Basenkatalysen in folgender Weise zu formulieren:



wenn *HG* die α -Glucose und *B* die katalysierende Base bedeuten. Der aktivierte Komplex lagert sich beim Übergang des Protons vom Lösungsmittel Wasser zum Ion G^- in die β -Glucose um. Die Zunahme der Aktivierungsentropie mit der Basenstärke läßt sich in folgender Weise erklären: Je stärker die katalysierende Base ist, um so schwächer ist die entstehende konjugierte Säure im aktivierten Komplex, um so weniger negativ ist die Solvatationsentropie des aktivierten Komplexes. Die katalytische Wirkung der allgemeinen Basenkatalysen wird damit auf die Solvatationsentropie der konjugierten Säure im kritischen Komplex zurückgeführt. Analoge Schlußfolgerungen lassen sich bei den allgemeinen Säurekatalysen ziehen. Ist hingegen die Katalysatorbase das Hydroxylum, dann verschwindet beim Aktivierungsvorgang



die Hydrathülle des stark hydratisierten OH^- -Ions, so daß sich in Übereinstimmung mit unseren Versuchsergebnissen eine positive Aktivierungsentropie ergibt. Bei Wasserstoffionkatalysen von Reaktionen mit nichtionisierten Reaktanten ist ebenso wie bei der oben diskutierten Proto-

⁸ *H. Schmid* und *E. Hallaba*, Mh. Chem. **87**, 570 (1956); *H. Schmid* und *Ch. Essler*, Mh. Chem. **91**, 494, 495 (1960).

⁹ Siehe *H. Schmid*, Handbuch der Katalyse (*G. M. Schwab*), Bd. VII, S. 8ff., Wien: Springer-Verlag (1943).

nierung der salpetrigen Säure zu Nitritacidiumion eine positive Aktivierungsentropie zu erwarten. So haben wir für eine Reihe von Wasserstoffionkatalysen von Esterhydrolysen, die *Ingold* und seine Mitarbeiter¹⁰ bei verschiedenen Temperaturen studierten, durchwegs positive Aktivierungsentropien errechnet.

Die ausführliche Mitteilung über unsere bisher gewonnenen Versuchsergebnisse erfolgt später.

Wir behalten uns das weitere Studium der Aktivierung von Diazotierungsreaktionen in nichtwässrigen Lösungen und von anderen Säure- und Basen-Katalysen in wässrigen und nichtwässrigen Lösungen von dem dargelegten Gesichtspunkte aus vor.

¹⁰ *C. K. Ingold, A. Jackson und M. I. Kelly*, J. Chem. Soc. [London] **1931**, 2035, 2042.