

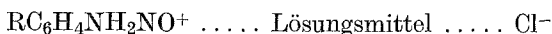
Kinetik und Mechanismus der Diazotierung, 21. Mitt.¹:
Der aktivierte Komplex der Diazotierungsreaktionen
mit Nitrosylchlorid
(Kurze Mitteilung¹)

Von

Hermann Schmid, Gustav Muhr und Heinrich Pfenninger

(Eingegangen am 22. März 1963)

In Fortführung unserer Forschungsarbeiten über den Mechanismus der Diazotierung, deren bisherige Ergebnisse in dem Vortrage des einen von uns (*H. Schmid*) im Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin-Dahlem¹ am 29. Mai 1962 zusammengefaßt sind, untersuchten wir den Aktivierungsvorgang der Diazotierung aromatischer Amine in Methanol. Bei der Diazotierung in wäßrigen und methanolischen Lösungen ist die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^* in der gleichen Größenordnung². Während aber in wäßriger Lösung das Glied mit der Aktivierungsentropie ΔS^* gegenüber der Aktivierungsenthalpie ΔH^* der Gleichung $\Delta G^* = -\Delta H^* - T\Delta S^*$ stark zurücktritt, ist die Aktivierung der Diazotierung der bisher untersuchten aromatischen Amine³ in Methanol (mit einer Dielektrizitätskonstante, die wesentlich niedriger ist als die des Wassers) vorwiegend entropisch. Der Wert der Aktivierungsentropie wurde negativ gefunden, daher ist der Zustand des aktivierten Komplexes geordneter als der Zustand der Ausgangsprodukte. Weil die Aktivierungsentropie in der gleichen Größenordnung ist wie die Solvatationsentropie von Ionen, wird der aktivierte Komplex in folgender Weise formuliert:



Der zeitbestimmende Vorgang ist der Protonentransfer vom aktivierten Komplex zum protophilen Lösungsmittel unter Umlagerung zum Diazoniumhydroxid.

Die ausführliche Mitteilung erfolgt später.

¹ 20. Mitt.: *H. Schmid*, *Chemiker-Ztg.* **86**, 809 (1962).

² *H. Schmid* und *E. Hallaba*, *Mh. Chem.* **87**, 560 (1956).

³ Anilin und Chloraniline.